

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003080

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-334193
Filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

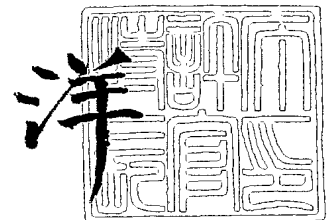
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 3 4 1 9 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 3 4 1 9 3]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 0490610903
【提出日】 平成16年11月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 44/14
H05B 44/10

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
【氏名】 鬼島 靖典

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
【氏名】 柴沼 徹朗

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
【氏名】 松波 成行

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内
【氏名】 塘 洋一

【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100086298
【弁理士】
【氏名又は名称】 船橋 國則
【電話番号】 046-228-9850

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 40927
【出願日】 平成16年 2月18日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 40928
【出願日】 平成16年 2月18日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-153204
【出願日】 平成16年 5月24日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 007364
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9904452

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、

前記電荷発生層は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層が Li_2SiO_3 からなる

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 3】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層が、 Li_2SiO_3 と電荷輸送材料との混合層によって構成されている層を含む

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 4】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層が、 Li_2SiO_3 からなる層と、 Li_2SiO_3 と電荷輸送材料との混合層との積層構造となっている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 5】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれる前記金属酸化物は、当該電荷発生層における前記陽極側の界面層を構成している

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 6】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれるアルカリ金属酸化物は、 Li_2SiO_3 、 Li_2CO_3 、 Cs_2CO_3 の中から選ばれる少なくとも 1 種類である

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 7】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 8】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層は絶縁性である

ことを特徴とする表示素子。

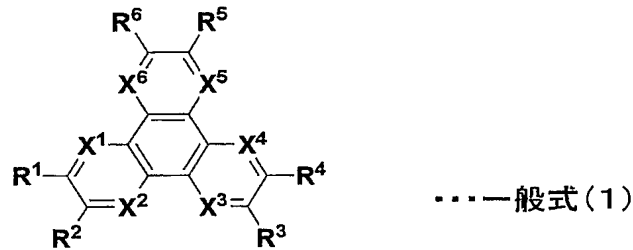
【請求項 9】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記電荷発生層は、下記一般式 (1) で示される有機化合物を含んでいる

ことを特徴とする表示素子。

【化1】



ただし、一般式(1)中において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、アミノ基、アリアルアミノ基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリアル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接する R^m ($m=1 \sim 6$)は環状構造を通じて互いに結合してもよい。また $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

【請求項10】

請求項9記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれる前記金属酸化物は、当該電荷発生層における前記陽極側の界面層を構成しており、

前記有機化合物は、前記界面層に接して設けられた真性電荷発生層を構成していることを特徴とする表示素子。

【請求項11】

陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、

前記電荷発生層における前記陽極側の界面には、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた界面層が設けられている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項12】

請求項11記載の表示素子において、

前記界面層は、導電性材料層と、当該導電性材料層における前記陽極側に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなる層とで構成された

ことを特徴とする表示素子。

【請求項13】

請求項12記載の表示素子において、

前記導電性材料層がマグネシウム、銀、およびアルミニウムの少なくとも1つを含むことを特徴とする表示素子。

【請求項14】

請求項11記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項15】

請求項11記載の表示素子において、

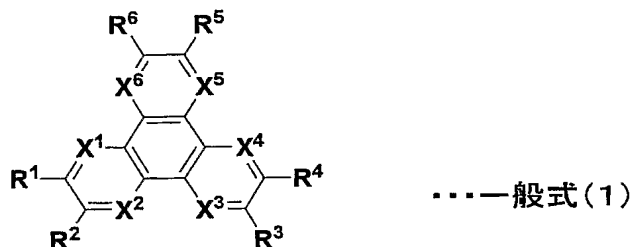
前記界面層に接する前記電荷発生層部分は絶縁性である

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 16】

請求項 11 記載の表示素子において、
前記電荷発生層は、下記一般式 (1) で示される有機化合物を含んでいる
ことを特徴とする表示素子。

【化 2】



ただし、一般式 (1) 中において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、アミノ基、アリアルアミノ基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリアル基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接する R^m ($m = 1 \sim 6$) は環状構造を通じて互いに結合してもよい。また $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

【請求項 17】

請求項 16 記載の表示素子において、

前記界面層は、前記陽極側から順に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなる層と、導電性材料層とで構成され、

前記有機化合物は、前記界面層に接して設けられた真性電荷発生層を構成している
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 18】

陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、

前記電荷発生層が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と有機材料との混合層と、真性電荷発生層とを、互いに接する状態で前記陽極側から順に積層してなる

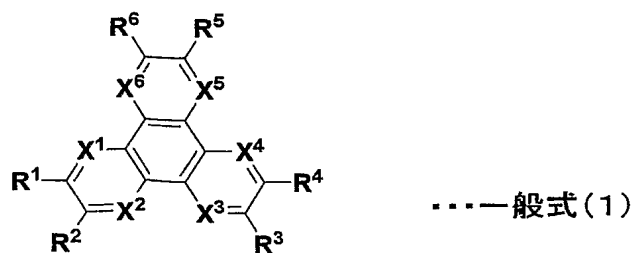
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 19】

請求項 18 記載の表示素子において、

前記真性電荷発生層が、下記一般式 (1) で示される有機化合物を含む
ことを特徴とする表示素子。

【化 3】



ただし、一般式(1)中において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接する R^m ($m=1 \sim 6$)は環状構造を通じて互いに結合してもよい。また $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

【請求項20】

請求項18記載の表示素子において、

前記混合層中における前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の割合は、相対膜厚比で50%以下である

ことを特徴とする表示素子。

【請求項21】

請求項18記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陽極側の界面には、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた界面層が設けられている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項22】

請求項18記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーディスプレイなどに用いられる表示素子に関し、特に是有機層を備えた自発光型の表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

図15に、有機層を備えた自発光型の表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を示す。この図に示す表示素子1は、例えばガラス等からなる透明な基板2上に設けられている。この表示素子1は、基板2上に設けられたITO（Indium Tin Oxide：透明電極）からなる陽極3、この陽極3上に設けられた有機層4、さらにこの上部に設けられた陰極5とで構成されている。有機層4は、陽極側から、例えば正孔注入層4a、正孔輸送層4bおよび電子輸送性の発光層4cを順次積層させた構成となっている。このように構成された表示素子1では、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが発光層4cにて再結合する際に生じる光が基板2側から取り出される。

【0003】

有機電界発光素子の寿命は、一般的には注入された電荷によって決まっており、この事は駆動における初期輝度を落すことで解決することはできる。しかしながら、初期輝度を落すことは、実用化におけるアプリケーションが制限され、有機電界発光素子の潜在的な可能性を自ら否定することになり、次世代テレビの実現は不可能になる。

【0004】

この問題を解決するためには、駆動電流を変えずに輝度を上げる、即ち効率を改善するか、或いは駆動電流を下げて同様の輝度を得ることができる素子構成を実現する必要がある。

【0005】

そこで、複数の有機発光素子を重ねて配置したスタック型のマルチフォトンエミッション素子（MPE素子）が提案されている。中でも、図16に示すように、陽極3と陰極5との間に、少なくとも発光層4cを有する有機層からなる複数の発光ユニット4-1、4-2、…を、絶縁性の電荷発生層6を介して重ねて配置したMPE素子（表示素子1'）の構成が提案されている。ここで、電荷発生層6とは、電圧印加時において、電荷発生層6の陰極5側に配置された発光ユニット4-2に対して正孔を注入する一方、電荷発生層6の陽極3側に配置された発光ユニット4-1に対して電子を注入する役割を果たす層であり、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）や7酸化レニウム（ Re_2O_7 ）のような金属酸化物を用いて構成されている。

【0006】

また、このような電荷発生層6から陽極3側の発光ユニット4-1への電子注入効率を上げるために、「その場反応生成層」となる電子注入層7を電荷発生層6の陽極3側に設けることがある。このような「その場反応生成層」となる電子注入層7としては、例えばバソクプロイン（BCP）と金属セシウム（Cs）との混合層や、（8-キノリノラト）リチウム錯体とアルミニウムとの積層膜が用いられる。

【0007】

以上のような電荷発生層6を介して発光ユニット4-1、4-2、…を積層させたスタック型の有機電界発光素子では、2つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には発光効率 $[lm/W]$ は変ること無しに輝度 $[cd/A]$ を2倍に、3つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には $[lm/W]$ は変ること無しに $[cd/A]$ を3倍にすることが可能であるとされている（以上、下記特許文献1、2参照）。

【0008】

【特許文献1】 特開2003-45676号公報

【特許文献2】 特開2003-272860号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

しかしながら、図16を用いて説明したような電荷発生層6を介して発光ユニット4-1, 4-2を積層する構成の表示素子1'においては、電荷発生層6の陽極3側に配置されるその場反応生成層としての電子注入層7を構成する材料が、非常に不安定である。このため、電子注入層7を構成するそれぞれの材料の化学量論比が重要であり、このバランスが崩れると層としても不安定になると考えられる。

【0010】

例えば、BCPは錯形成能に富み、フリーな金属成分が有った場合、または、活性部位を有する有機材料が存在した場合等は、周辺材料と錯体を形成する可能性が大きく、素子の安定性といった点を考慮すれば用いるのには困難である。加えて、BCPを用いた素子では、耐環境性に信頼性が乏しい事も問題点として考えられる。

【0011】

そして、このようなスタック型の有機電界発光素子においては、 V_2O_5 や Re_2O_7 のような金属酸化物を用いて電荷発生層6を構成した場合、一般的な Alq_3 の様な電子輸送層を直接、電荷発生層6にコンタクトすることにより注入される電子の効率は極めて低い。したがって、電荷発生層6の陽極3側の界面構成が極めて重要なポイントとなる。

【0012】

そこで本発明は、有機層からなる発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子において、安定材料を用いることで耐環境性の向上を図ることができ、かつ発光ユニット間に挟持された電荷発生層から発光ユニットへの電荷の注入効率の向上を図ることができ、これにより、高輝度で長期信頼性に優れると共に作製が容易な表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0013】**

このような目的を達成するために本発明の第1の表示素子は、陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、電荷発生層がアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を用いて構成されていることを特徴としている。

【0014】

また本発明の第2の表示素子は、陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、上記した陽極側における電荷発生層の界面に、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた界面層が設けられていることを特徴としている。

【0015】

また本発明の第3の表示素子は、陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、電荷発生層が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と有機材料との混合層と、真性電荷発生層とを、互いに接する状態で前記陽極側から順に積層してなることを特徴としている。

【発明の効果】**【0016】**

以上説明したように、第1～第3の発明の表示素子によれば、電荷発生層の少なくとも一部に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属フッ化物、アルカリ土類金属フッ化物と言った材料を用いることにより、発光ユニットへの電荷の注入効率が向上する。この結果、有機層からなる発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子において、輝度の向上および耐環境性の向上による寿命特性の向上、すなわち長期信頼性の向上を図ることが可能になる。また、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、

アルカリ金属フッ化物、アルカリ土類金属フッ化物は、成膜段階からアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属フッ化物、アルカリ土類金属フッ化物の形態で用いられるため、安定で、これらを用いた電荷発生層も安定である。さらに、安定的な材料を用いて、このような電荷の注入特性に優れた電荷発生層が構成されるため、その作製において化学量論比を考慮した成膜などを行う必要はなく、容易に作製可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の表示素子の各実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0018】

＜第1実施形態＞

図1は、第1実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子10は、発光ユニットを積層してなるスタック型の表示素子10であり、基板12上に設けられた陽極13、この陽極13上に重ねて設けられた複数の発光ユニット14-1、14-2、…（ここでは2個）、これらの発光ユニット14-1、14-2間に設けられた電荷発生層15-0、そして最上層の発光ユニット14-2上に設けられた陰極16を備えている。

【0019】

以下の説明においては、陽極13から注入された正孔と電荷発生層15-0において発生した電子が発光ユニット14-1内で結合する際に生じた発光光と、同時に陰極16から注入された電子と電荷発生層15-0において発生した正孔が発光ユニット14-2内で結合する際に生じた発光光とを、基板12と反対側の陰極16側から取り出す上面発光方式の表示素子の構成を説明する。

【0020】

まず、表示素子10が設けられる基板12は、ガラスのような透明基板や、シリコン基板、さらにはフィルム状のフレキシブル基板等の中から適宜選択して用いられることとする。また、この表示素子10を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、基板12として、画素毎にTFTを設けてなるTFT基板が用いられる。この場合、この表示装置は、上面発光方式の表示素子10をTFTを用いて駆動する構造となる。

【0021】

そして、この基板12上に下部電極として設けられる陽極13は、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が高いもの、例えばクロム（Cr）、金（Au）、酸化スズ（SnO₂）とアンチモン（Sb）との合金、酸化亜鉛（ZnO）とアルミニウム（Al）との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等を、単独または混在させた状態で用いることができる。

【0022】

表示素子10が上面発光方式の場合は、陽極13を高反射率材料で構成することで、干渉効果及び高反射率効果で外部への光取り出し効率を改善することが可能であり、このような電極材料には、例えばAl、Ag等を主成分とする電極を用いることが好ましい。これらの高反射率材料層上に、例えばITOのような仕事関数が高い透明電極材料層を設けることで電荷注入効率を高めることも可能である。

【0023】

尚、この表示素子10を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陽極13は、TFTが設けられている画素毎にパターンニングされていることとする。そして、陽極13の上層には、ここでの図示を省略した絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素の陽極13表面を露出させていることとする。

【0024】

また、発光ユニット14-1、14-2は、陽極13側から順に、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c及び電子輸送層14dを積層してなる。これらの各層は、例えば真空蒸着法や、例えばスピコート法などの他の方法によって形成された有機層からなる。各有機層を構成する材料に限定条件はなく、例えば正孔輸送層14bである

ならば、ベンジジン誘導体、スチリルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラゾン誘導体などの正孔輸送材料を用いることができる。

【0025】

もちろん、各層 14a~14d が他の要件を備えることは、これを妨げず、例えば発光層 14c が電子輸送層 14d を兼ねた電子輸送性発光層であることも可能であり、発光層 14c は、正孔輸送性の発光層 14c であっても良く、また、各層が積層構造になることも可能である。例えば発光層 14c が、さらに青色発光部と緑色発光部と赤色発光部から形成される白色発光素子であっても良い。

【0026】

また、発光層 14c は、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素、トリフェニルアミン誘導体等の有機物質を微量含む有機薄膜であっても良く、この場合には発光層 14c を構成する材料に対して微量分子の共蒸着を行うことで形成される。

【0027】

また、以上の各有機層、例えば正孔注入層 14a、正孔輸送層 14b は、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。正孔注入層 14a は、例えばアザトリフェニレン系材料のようなアリアルアミン系でない有機材料によって構成されることが好ましく、これによって発光ユニット 14-2 への正孔の注入効率が高められる。

【0028】

さらに、以上の各発光ユニット 14-1、14-2 は、全く同一の構造でも良いが、他の構造にすることも可能である。例えば、発光ユニット 14-1 を橙色発光素子用の有機層構造、発光ユニット 14-2 を青緑色発光素子用の有機層構造として形成することにより、発光色は白色となる。

【0029】

そして、これらの発光ユニット 14-1 と発光ユニット 14-2 との間に設けられた電荷発生層 15-0 は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を用いて構成されている。ここで、この電荷発生層 15-0 を構成するアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物としては、一般的な酸化物及び複合酸化物が用いられ、具体的にはメタ硼酸化物、テトラ硼酸化物、ゲルマン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、珪酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、バナジン酸化物、タングステン酸化物、ジルコン酸化物、炭酸化物、砒酸化物、亜クロム酸化物、クロム酸化物、重クロム酸化物、フェライト、亜セレン酸化物、セレン酸化物、スズ酸化物、亜テルル酸化物、テルル酸化物、ビスマス酸化物、テトラホウ酸化物、メタホウ酸化物の内から少なくとも 1 種類以上選ばれる。このうち、特に、主成分として Li_2CO_3 、 Cs_2CO_3 または Li_2SiO_3 を用いることが好ましく、以下、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を代表して Li_2CO_3 と記す。

【0030】

この電荷発生層 15-0 は、例えば Li_2CO_3 からなる単層構造であっても良い。

【0031】

また、電荷発生層 15-0 は、 Li_2CO_3 を主成分とし、正孔や電子（電荷）のホッピングサイトとして、例えば正孔輸送材料や電子輸送材料等の電荷輸送性有機材料を Li_2CO_3 と共に共蒸着してなる混合層であっても良い。またこの混合層を有する層であっても良い。

【0032】

さらに、電荷発生層 15-0 は、 Li_2CO_3 と、 Li_2CO_3 と電荷輸送性有機材料との混合層との積層構造であっても良い。この場合、 Li_2CO_3 と電荷輸送性有機材料との混合層は、 Li_2CO_3 からなる層の陽極 13 側の界面に積層される。また、 Li_2CO_3 と正孔輸送性有機材料との混合層は、 Li_2CO_3 からなる層の陰極 16 側の界面に積層される。この場合、正孔輸送性材料としては、アザトリフェニレン系材料のようなアリアルアミン系でない有機材料によって構成されることが好ましい。尚、このような積層構造は、 Li_2CO_3 からなる層の陽極 13 側および陰極 16 側の少なくとも一方に、混合層を設けた構

成として良い。

【0033】

またさらに、電荷発生層 15-0 は、 Li_2CO_3 からなる層と、他の酸化物または複合酸化物からなる層との積層構造であっても良い。この場合、酸化物または複合酸化物としては、メタ硼酸化物、テトラ硼酸化物、ゲルマン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、珪酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、バナジン酸化物、タングステン酸化物、ジルコン酸化物、炭酸化物、蔞酸化物、亜クロム酸化物、クロム酸化物、重クロム酸化物、フェライト、亜セレン酸化物、セレン酸化物、スズ酸化物、亜テルル酸化物、テルル酸化物、ビスマス酸化物、テトラホウ酸化物、メタホウ酸化物等の他の一般的な酸化物または複合酸化物が例示される。

【0034】

そして、以上のような構成の各電荷発生層 15-0 は、さらにフッ化物を積層させた構成であっても良い。

【0035】

この場合、電荷発生層 15-0 における陽極 13 側の界面に、中間的な陰極層（中間陰極層）としてアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた層を設けることが好ましい。またさらには、電荷発生層 15-0 における陽極 13 側の界面に、中間陽極層として、導電性材料層を介して、アルミニウムアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた層を設けることが好ましい。

【0036】

そして、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物としては、具体的にはフッ化リチウム (LiF)、 CsF 、 CaF_2 等を例示することができる。また導電性材料層は、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、およびアルミニウム (Al) の少なくとも 1 つを含むこととする。具体的には、 MgAg や Al からなる導電性材料層が例示される。

【0037】

またさらに、電荷発生層 15-0 は、陰極 16 側の界面に、銅フタロシアニン (CuPc) のようなフタロシアニン骨格を持つ正孔注入性材料からなる層を中間的な陽極層（中間陽極層）として設けても良い。

【0038】

尚、以上の電荷発生層 15-0 やその界面に積層される各層は、必ずしも明確に分離されている構成に限定されることはなく、各層の界面においてそれぞれの構成材料が混ざり合っていることも良い。

【0039】

次に、陰極 16 は、陽極 13 側から順に第 1 層 16 a、第 2 層 16 b、場合によっては第 3 層 16 c を積層させた 3 層構造で構成されている。

【0040】

第 1 層 16 a は、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料として、例えばリチウム (Li) の酸化物である Li_2O や炭酸化物である Li_2SiO_3 、セシウム (Cs) の炭酸化物である Cs_2CO_3 、さらにはこれらの酸化物の混合物を用いることができる。また、第 1 層 16 a はこのような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム (Ca)、バリウム (Ba) 等のアルカリ土類金属、リチウム (Li)、セシウム (Cs) 等のアルカリ金属、さらにはインジウム (In)、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag) 等の仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属のフッ化物、酸化物等を、単体でまたはこれらの金属およびフッ化物、酸化物の混合物や合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0041】

また、第 2 層 16 b は、 MgAg 等のアルカリ土類金属で構成される電極或いは Al 等の電極で構成される。上面発光素子の様に半透過性電極で陰極 16 を構成する場合には、薄膜の MgAg 電極や Ca 電極を用いることで光を取り出すことが可能である。光透過性

を有しかつ導電性が良好な材料で構成することで、この表示素子 10 が、特に陽極 13 と陰極 16 との間で発光光を共振させて取り出すキャビティ構造で構成される上面発光素子の場合には、例えば Mg-Ag のような半透過性反射材料を用いて第 2 層 16b を構成する。これにより、この第 2 層 16b の界面と、光反射性を有する陽極 13 の界面で発光を反射させてキャビティ効果を得る。

【0042】

さらに第 3 層 16c は、電極の劣化抑制のために透明なランタノイド系酸化物を設けることで、発光を取り出すこともできる封止電極として形成することも可能である。

【0043】

尚、以上の第 1 層 16a、第 2 層 16b、および第 3 層 16c は、真空蒸着法、スパッタリング法、さらにはプラズマ CVD 法などの手法によって形成される。また、この表示素子を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陰極 16 は、ここでの図示を省略した陽極 13 の周縁を覆う絶縁膜および発光ユニット 14-1～発光ユニット 14-2 の積層膜によって、陽極 13 に対して絶縁された状態で基板 12 上にベタ膜状で形成され、各画素に共通電極として用いても良い。

【0044】

また、ここに示した陰極 16 の電極構造は 3 層構造である。しかしながら、陰極 16 は、陰極 16 を構成する各層の機能分離を行った際に必要な積層構造であれば、第 2 層 16b のみで構成したり、第 1 層 16a と第 2 層 16b との間にさらに ITO などの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

【0045】

以上説明した構成の表示素子 10 では、発光ユニット 14-1、14-2 間に、安定材料である Li_2CO_3 を主成分とした電荷発生層 15-0 を挟持したことにより、電荷発生層 15-0 から陽極 13 側の発光ユニット 14-1 への電子注入効率が向上する。したがって、電荷発生層 15-0 を介して発光ユニット 14-1、14-2 を積層してなるスタック型の表示素子 10 の安定化が図られる。

【0046】

尚、特に、電荷発生層 15-0 における陽極 13 側の界面に、中間陰極層としてアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた層を設ける場合には、Mg-Ag のような導電性材料層と、この導電性材料層の陽極 13 側に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなる層とで中間陰極層を構成することにより、電荷発生層 15-0 の陽極 13 側に設けられた発光ユニット 14-1 に対しての電荷発生層 15-0 からの電子の注入効率を高める効果を高めることができる。

【0047】

また、電荷発生層 15-0 にフタロシアニン骨格を有する中間陽極層（図示省略）を設けることにより、電荷発生層 15-0 の陰極 16 側に設けられた発光ユニット 14-2 への、電荷発生層 15-0 からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0048】

この結果、スタック型の表示素子において、輝度の向上だけではなく、耐環境性の向上による寿命特性の向上、すなわち長期信頼性の向上を図ることが可能になる。また、安定的な材料を用いて、このような電荷の注入特性に優れた電荷発生層 15-0 が構成されるため、その作製においても化学量論比を考慮した成膜などを行う必要はなく、容易に作製可能となる。しかも、一般的な V_2O_5 からなる電荷発生層を用いた場合と比較して、駆動電圧が抑えられる効果もあり、これによる長期信頼性の向上を得ることも可能である。

【0049】

<第 2 実施形態>

図 2 は、第 2 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子 11 と、図 1 を用いて説明した表示素子 10 との異なるところは、電荷発生層 15 の構

成にあり、その他の構成は同様であることとする。以下、電荷発生層 15 を中心に、第 2 実施形態の表示素子 11 の構成を詳細に説明する。

【0050】

すなわち、本第 2 実施形態の表示素子 11 は、発光ユニット 14-1 と発光ユニット 14-2 との間に設けられた電荷発生層 15 が、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を用いて構成されている。そして、この電荷発生層 15 は、陽極 13 側から順に、界面層 15a と真性電荷発生層 15b とを積層させた構造となっている。尚、この界面層 15a は、陽極 13 に接して設けられた発光ユニット 14-1 に対して陰極として作用することになる。このため、以下においては、この界面層 15a を中間陰極層 15a と記す。そして、この中間陰極層 15a が、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方で構成されていることとする。

【0051】

また、中間陰極層 15a に接して設けられた真性電荷発生層 15b は、特開 2003-45676 号公報及び特開 2003-272860 号公報に記載されている電荷発生層である V_2O_5 を用いて構成されているか、または以降に示す有機化合物を用いて構成されていることとする。

【0052】

ここで、この中間陰極層 15a を構成するアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物としては、先の第 1 実施形態で説明したと同様のものが用いられる。

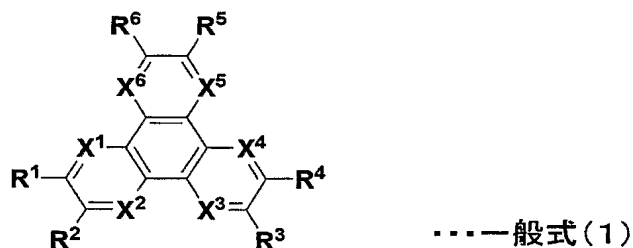
【0053】

この中でも特に、中間陰極層 15a は、 Li_2SiO_3 からなることが好ましい。

【0054】

また、真性電荷発生層 15b を構成する材料は、 V_2O_5 等の他に、下記一般式 (1) で示される有機化合物が用いられる。

【化 4】



【0055】

この一般式 (1) 中において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基またはシリル基から選ばれる置換基であることとする。また、 $R^1 \sim R^6$ のうち、隣接する R^m ($m=1 \sim 6$) は環状構造を通じて互いに結合してもよい。そして、一般式 (1) における $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に、炭素もしくは窒素原子である。

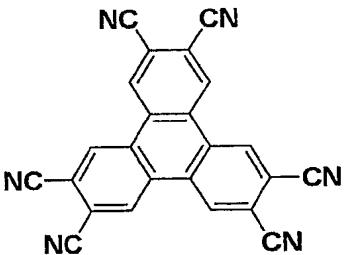
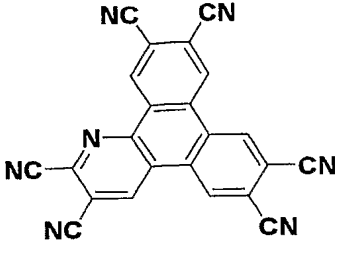
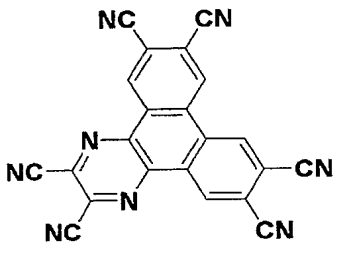
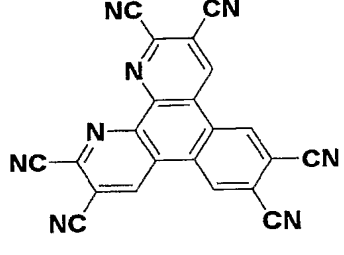
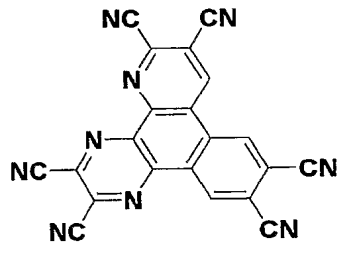
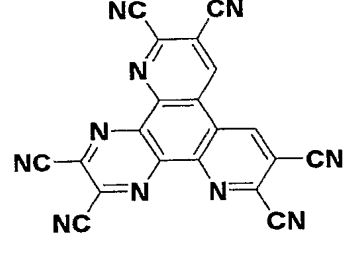
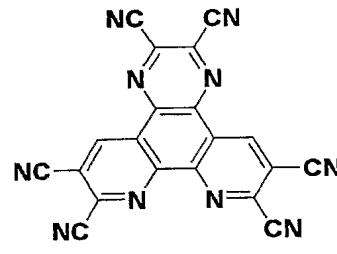
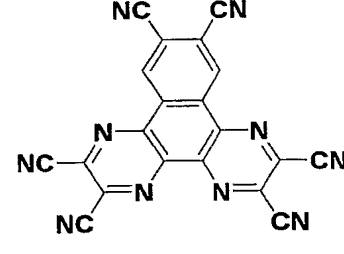
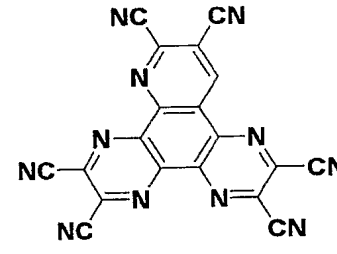
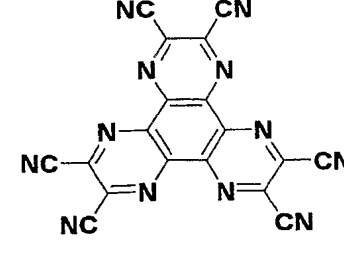
【0056】

このような一般式 (1) で示される有機化合物の具体例として下記の表 1～表 7 に示す構造式 (1)-1～構造式 (1)-64 の有機化合物が示される。尚、これらの構造式中 [Me] はメチル (CH_3) を示し、[Et] はエチル (C_2H_5) を示す。また、構造式 (1)-61～構造式 (1)-64 には、一般式 (1) 中における $R^1 \sim R^6$ のうち、隣接する R^m (m

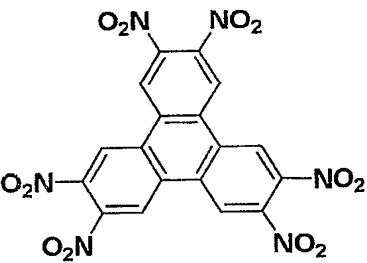
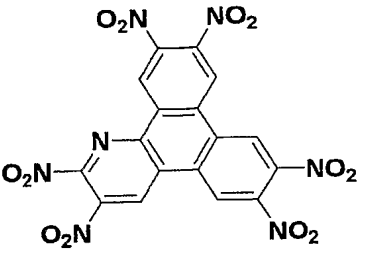
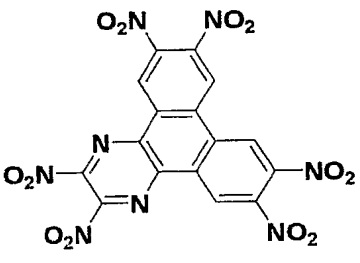
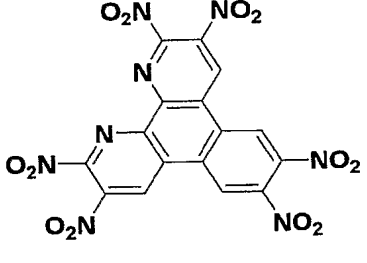
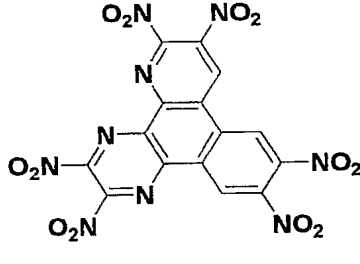
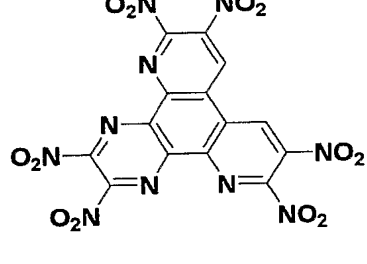
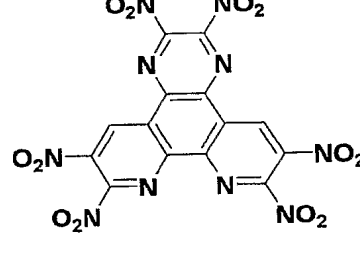
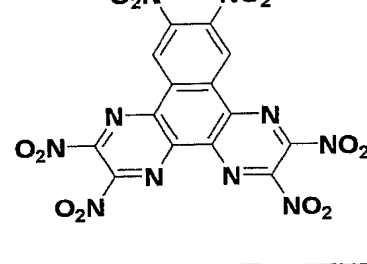
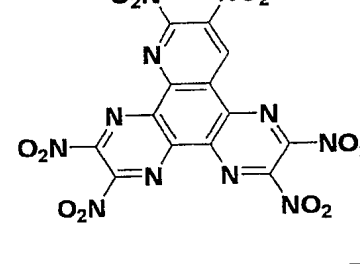
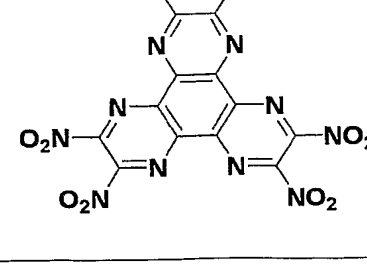
= 1 ~ 6) は環状構造を通じて互いに結合している有機化合物の例を示している。

【0057】

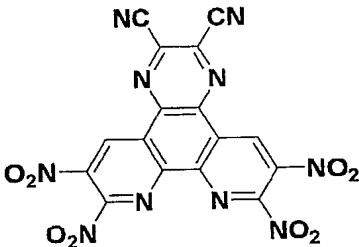
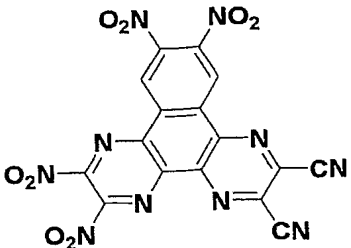
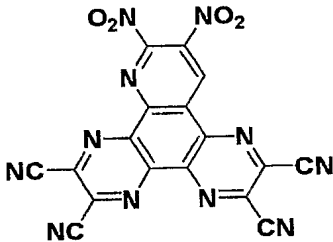
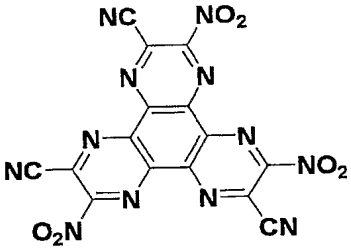
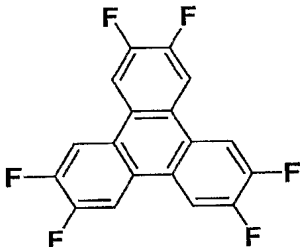
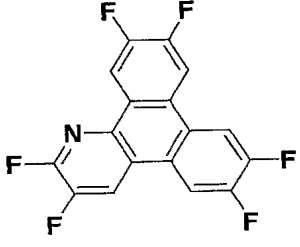
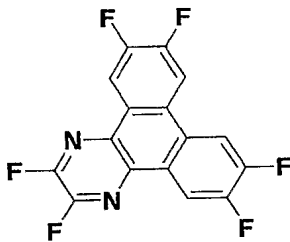
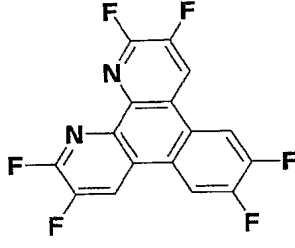
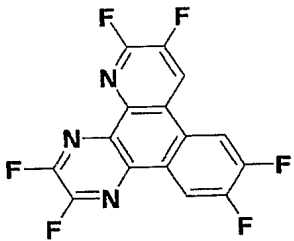
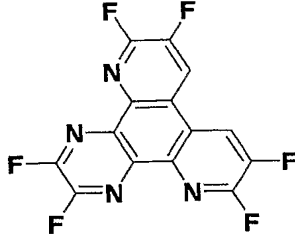
【表1】

構造式 (1) - 1		構造式 (1) - 2	
構造式 (1) - 3		構造式 (1) - 4	
構造式 (1) - 5		構造式 (1) - 6	
構造式 (1) - 7		構造式 (1) - 8	
構造式 (1) - 9		構造式 (1) - 10	

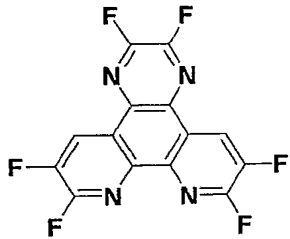
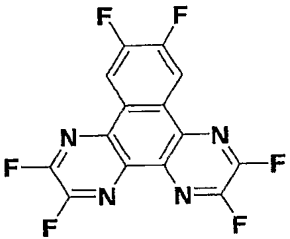
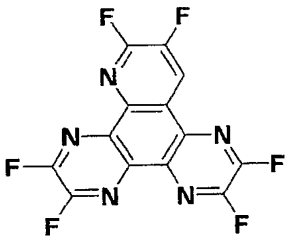
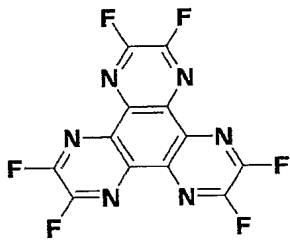
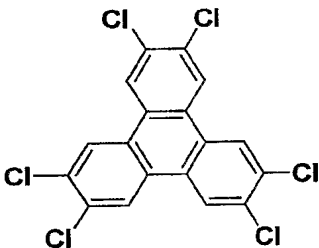
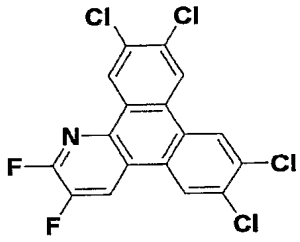
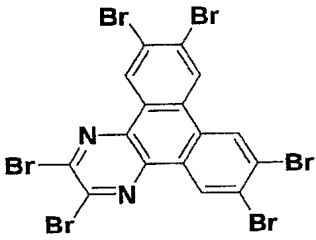
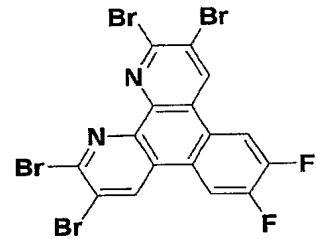
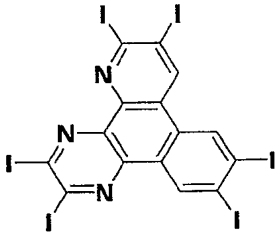
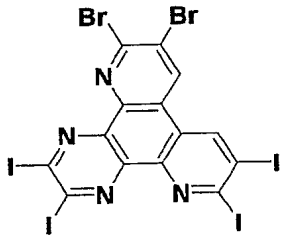
【表 2】

構造式 (1) - 1 1		構造式 (1) - 1 2	
構造式 (1) - 1 3		構造式 (1) - 1 4	
構造式 (1) - 1 5		構造式 (1) - 1 6	
構造式 (1) - 1 7		構造式 (1) - 1 8	
構造式 (1) - 1 9		構造式 (1) - 2 0	

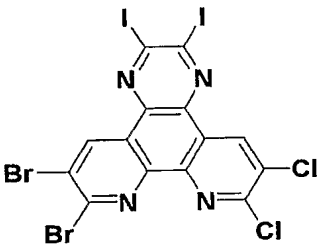
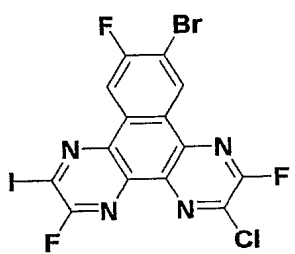
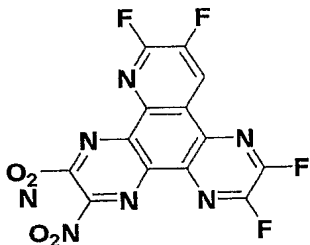
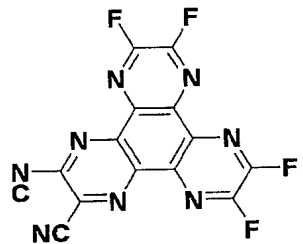
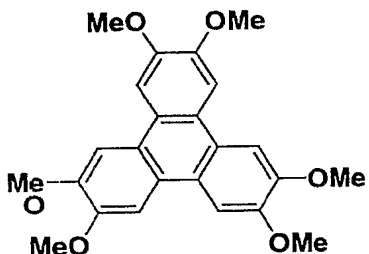
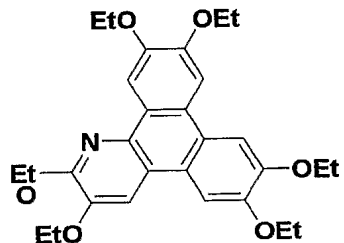
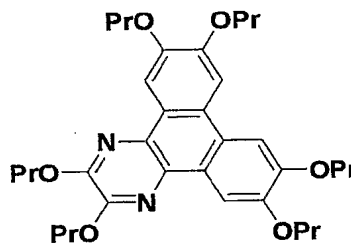
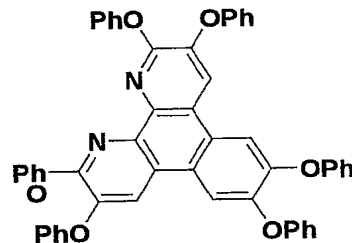
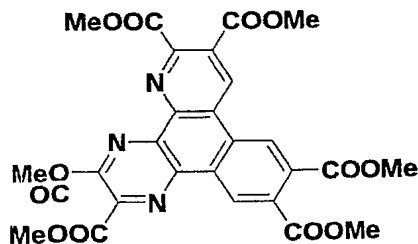
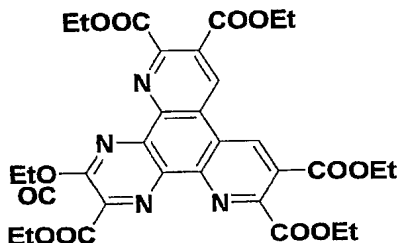
【表 3】

構造式 (1) - 2 1		構造式 (1) - 2 2	
構造式 (1) - 2 3		構造式 (1) - 2 4	
構造式 (1) - 2 5		構造式 (1) - 2 6	
構造式 (1) - 2 7		構造式 (1) - 2 8	
構造式 (1) - 2 9		構造式 (1) - 3 0	

【表4】

構造式 (1) - 3 1		構造式 (1) - 3 2	
構造式 (1) - 3 3		構造式 (1) - 3 4	
構造式 (1) - 3 5		構造式 (1) - 3 6	
構造式 (1) - 3 7		構造式 (1) - 3 8	
構造式 (1) - 3 9		構造式 (1) - 4 0	

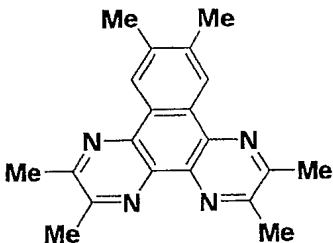
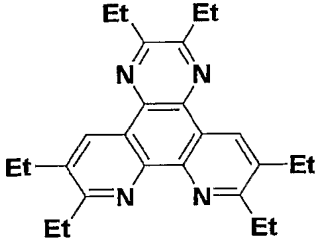
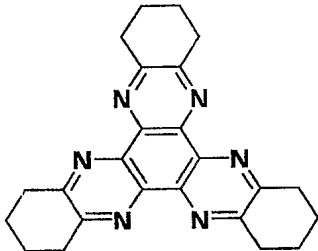
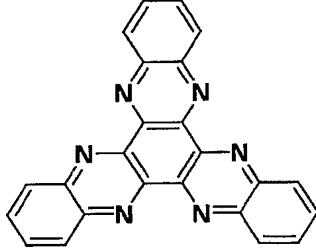
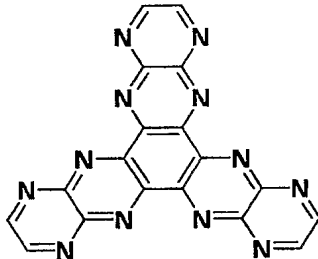
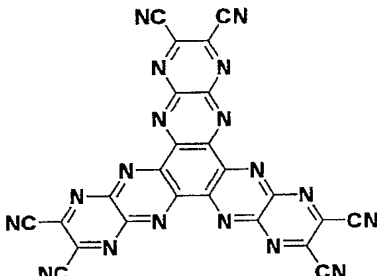
【表 5】

構造式 (1) - 4 1		構造式 (1) - 4 2	
構造式 (1) - 4 3		構造式 (1) - 4 4	
構造式 (1) - 4 5		構造式 (1) - 4 6	
構造式 (1) - 4 7		構造式 (1) - 4 8	
構造式 (1) - 4 9		構造式 (1) - 5 0	

【表 6】

構造式 (1) - 5 1		構造式 (1) - 5 2	
構造式 (1) - 5 3		構造式 (1) - 5 4	
構造式 (1) - 5 3		構造式 (1) - 5 4	
構造式 (1) - 5 5		構造式 (1) - 5 6	
構造式 (1) - 5 7		構造式 (1) - 5 8	

【表 7】

構造式 (1) - 59		構造式 (1) - 60	
構造式 (1) - 61		構造式 (1) - 62	
構造式 (1) - 63		構造式 (1) - 64	

【0058】

そして、以上の中間陰極層 15a と真性電荷発生層 15b とは、必ずしも明確に分離されている構成に限定されることはなく、中間陰極層 15a 内に真性電荷発生層 15b を構成する材料が含有されていても、またこの逆であっても良い。

【0059】

尚、電荷発生層 15 は、陽極 13 側から順に、中間陰極層 15a と真性電荷発生層 15b と共に、中間陽極層（図示省略）を積層させた構成であっても良い。この中間陽極層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成され、具体的には銅フタロシアニン（CuPc）からなる中間陽極層が例示される。

【0060】

また、電荷発生層 15 のうちの真性電荷発生層 15b が上記一般式（1）で示される有機化合物を用いて構成されている場合、この真性電荷発生層 15b が正孔注入層 14a を兼ねても良い。この場合、電荷発生層 15 よりも陰極 16 側に設けられた発光ユニット 14-2 には、正孔注入層 14a を必ずしも設ける必要はない。

【0061】

以上説明した構成の第 2 実施形態の表示素子 11 においては、電荷発生層 15 が、その中間陰極層 15a を構成する材料としてアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を含んでいることにより、電荷発生層 15 から陽極 13 側の発光ユニット 14-1 への電子の注入効率が向上する。そして特に、電荷発生層 15 における中間陰極層 15a を構成するアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物と言った材料は、成膜段階から安定的な材料として供給される。このため、これを用いた中間陰極層 15a、すなわち電荷発生層 15 の安定化が図られる。

【0062】

また、電荷発生層 15 の陰極 16 側の界面にフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層（図示省略）を設けることにより、電荷発生層 15 の陰極 16 側に配置された発光ユニット 14-2 への電荷発生層 15 からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0063】

以上の結果、スタック型の表示素子 11 において、輝度の向上だけではなく、耐環境性の向上による寿命特性の向上、すなわち長期信頼性の向上を図ることが可能になる。また、安定的な材料を用いて、このような電荷の注入特性に優れた電荷発生層 15 が構成されるため、その作製においても化学量論比を考慮した成膜などを行う必要はなく、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子 11 の作製を容易にすることが可能である。

【0064】

さらに、電荷発生層 15 における真性電荷発生層 15b として、上述した一般式 (1) に示す有機化合物を用いた場合であっても、従来の V_2O_5 を用いた場合と同程度の電荷注入効率を得ることが可能である。この場合には、真性電荷発生層 15b が正孔注入層を兼ねるものとするため、電荷発生層 15 よりも陰極 16 側に配置された発光ユニット 14-2 に特別に正孔注入層 14a を必ずしも設けなくても良く、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

【0065】

<第3実施形態>

図3は、第3実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子 11' と、図1を用いて説明した表示素子 10 との異なるところは、電荷発生層 15' の構成にあり、その他の構成は同様であることとする。以下、電荷発生層 15' を中心に、第3実施形態の表示素子 11' の構成を詳細に説明する。

【0066】

すなわち、本第3実施形態の表示素子 11' における電荷発生層 15' は、陽極 13 側から順に、界面層 15a'、真性電荷発生層 15b を順に積層した構成となっている。そして、この界面層 15a' が、陽極 13 に接して設けられた発光ユニット 14-1 に対して陰極として作用することは第2実施形態と同様であるため、以下においては、この界面層 15a' を中間陰極層 15a' と記す。

【0067】

このような構成の電荷発生層 15' において、中間陰極層 15a' がアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を含んでいることを特徴としている。また特に、中間陰極層 15a' は、陽極 13 側から順に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなるフッ化物層 15a-1、導電性材料層 15a-2 または絶縁性材料層 (15a-2') との積層構成とすることが好ましい。(請求項 15 に対応する追加です)

【0068】

ここで、フッ化物層 15a-1 を構成するアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物としては、具体的にはフッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF₂) を例示することができる。

【0069】

また導電性材料層 15a-2 を構成する材料としては、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、およびアルミニウム (Al) の少なくとも 1 つを含むこととする。具体的には、Mg、Ag や Al からなる導電性材料層 15a-2 が例示される。

【0070】

さらに絶縁性材料層 (15a-2') としては、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を好適に用いることができる。このようなアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物としては、先の第1実施形態で説明したと同様のものが用いられる。

【0071】

また、中間陰極層 15 a' に接して設けられた真性電荷発生層 15 b は、特開 2003-45676 号公報及び特開 2003-272860 号公報に記載されている電荷発生層である V_2O_5 を用いて構成されているか、または上記一般式 (1) に示される有機化合物を用いて構成されている。そして、電荷発生層 15' のうちの真性電荷発生層 15 b が上記一般式 (1) で示される有機化合物を用いて構成されている場合、この真性電荷発生層 15 b が正孔注入層 14 a を兼ねても良い。この場合、電荷発生層 15' よりも陰極 16 側に設けられた発光ユニット 14-2 には、正孔注入層 14 a を設ける必要はない。さらに、電荷発生層 15' は、真性電荷発生層 15 b よりも陰極 16 側に、ここでの図示を省略した銅フタロシアニン (CuPc) 等のフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層を積層させた構成であっても良い。以上については、第 2 実施形態と同様である。

【0072】

このような構成の第 3 実施形態の表示素子 11' においては、電荷発生層 15' が、その中間陰極層 15 a' を構成する材料としてアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を含んでいることにより、電荷発生層 15' から陽極 13 側の発光ユニット 14-1 への電子の注入効率が向上する。そして特に、電荷発生層 15' における中間陰極層 15 a' を構成するアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物と言った材料は、成膜段階から安定的な材料として供給される。このため、これを用いた中間陰極層 15 a'、すなわち電荷発生層 15' の安定化が図られる。

【0073】

尚、この中間陰極層 15 a' が、陽極 13 側から順に、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなるフッ化物層 15 a-1 と、MgAg のような導電性材料層 15 a-2 とを積層してなる場合には、この中間導電層 15 a' よりも陽極 13 側に配置された発光ユニット 14-1 に対しての電子の注入効率を、さらに高める効果が得られる。

【0074】

また、電荷発生層 15' が、真性電荷発生層 15 b よりも陰極 16 側に、フタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層 (図示省略) を設けることにより、電荷発生層 15 よりも陰極 16 側に配置された発光ユニット 14-2 への電荷発生層 15' からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0075】

以上の結果、本第 3 実施形態の表示素子 11' によれば、第 1 実施形態と同様に、有機層からなる発光ユニット 14-1、14-2 を積層させたスタック型の表示素子 11' において、長期信頼性の向上を図ることが可能になり、また、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子 11' の作製を容易にすることが可能である。

【0076】

さらに、電荷発生層 15' における真性電荷発生層 15 b として、上述した一般式 (1) に示す有機化合物を用いた場合であっても、従来の V_2O_5 を用いた場合と同程度の電荷注入効率を得ることが可能であり、これにより層構造の簡略化を図ることが可能になることも、第 2 実施形態と同様である。

【0077】

<第 4 実施形態>

図 4 は、第 4 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子 11'' と、図 1 を用いて説明した表示素子 10 との異なるところは、電荷発生層 15'' の構成にあり、その他の構成は同様であることとする。以下、電荷発生層 15'' を中心に、第 4 実施形態の表示素子 11'' の構成を詳細に説明する。

【0078】

すなわち、本第 4 実施形態の表示素子 11'' における電荷発生層 15'' は、陽極 13 側から順に、混合層 15 a'' と真性電荷発生層 15 b とを積層した構造となっている。そして、この混合層 15 a'' は、陽極 13 に接して設けられた発光ユニット 14-1 に対して陰

極として作用するため、以下においては、この混合層 15 a'' を中間陰極層 15 a'' と記す。

【0079】

このような構成の電荷発生層 15'' において、中間陰極層（混合層）15 a'' は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と、有機材料とを混合した材料で構成されている。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、具体的にはリチウム（Li）、セシウム（Cs）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）を例示することができる。また、中間陰極層（混合層）15 a'' を構成する有機材料としては、例えば A1q3 や ADN のような電子輸送性を備えた有機材料を用いることが好ましい。

【0080】

そして、真性電荷発生層 15 b は、この中間陰極層（混合層）15 a'' に接して設けられると共に、上記一般式（1）に示される有機化合物を用いて構成されている。

【0081】

尚、ここでの図示は省略したが、中間陰極層 15 a'' は、陽極 13 側から順に、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方で構成されているフッ化物層と、上述した混合層とを積層した構造であっても良い。

【0082】

また、本第 4 実施形態においては、真性電荷発生層 15 b が上記一般式（1）で示される有機化合物を用いて構成されているため、この真性電荷発生層 15 b が正孔注入層 14 a を兼ねても良い。したがって、電荷発生層 15'' よりも陰極 16 側に設けられた発光ユニット 14-2 には、正孔注入層 14 a を設ける必要はない。さらに、電荷発生層 15'' は、真性電荷発生層 15 b よりも陰極 16 側に、ここでの図示を省略した銅フタロシアニン（CuPc）等のフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層を積層させた構成であっても良い。以上については、第 2 実施形態と同様である。

【0083】

このような構成の第 4 実施形態の表示素子 11'' においては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と有機材料との混合層 15 a'' と、上記一般式（1）で示される有機化合物からなる真性電荷発生層 15 b とを互いに接する状態で陽極 13 側から順に積層させた電荷発生層 15'' を、発光ユニット 14 a-1, 14 a-2 間に挟持させた構成としたことにより、発光ユニットを積層させてなるスタック型の表示素子において、十分な発光効率での発光が得られることが確認された。しかも、電荷発生層 15'' を構成する上記材料がともに安定な材料であるため、これを用いた電荷発生層の安定化が図られる。

【0084】

以上の結果、本第 4 実施形態の表示素子 11'' によれば、第 2 実施形態および第 3 実施形態の表示素子と同様に、有機層からなる発光ユニット 14-1, 14-2 を積層させたスタック型の表示素子 11' において、長期信頼性の向上を図ることが可能になり、また、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子 11 の作製を容易にすることが可能である。また、真性電荷発生層 15 b として、上述した一般式（1）に示す有機化合物を用いることにより、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

【0085】

尚、以上の各実施形態で説明した本発明の表示素子は、TFT 基板を用いたアクティブマトリックス方式の表示装置に用いる表示素子に限定されることはなく、パッシブ方式の表示装置に用いる表示素子としても適用可能であり、同様の効果（長期信頼性の向上）を得ることができる。

【0086】

また、以上の各実施形態においては、基板 12 と反対側に設けた陰極 16 側から発光を取り出す「上面発光型」の場合を説明した。しかし本発明は、基板 12 を透明材料で構成

することで、発光を基板 12 側から取り出す「透過型」の表示素子にも適用される。この場合、図 2～図 4 を用いて説明した積層構造において、透明材料からなる基板 12 上の陽極 13 を、例えば ITO のような仕事関数が高い透明電極材料を用いて構成する。これにより、基板 12 側および基板 12 と反対側の両方から発光光が取り出される。また、このような構成において、陰極 16 を反射材料で構成することにより、基板 12 側からのみ発光光が取り出される。この場合、陰極 16 の最上層に AuGe や Au、Pt 等の封止電極を付けても良い。

【0087】

さらに、図 1～図 4 を用いて説明した積層構造を、透明材料からなる基板 12 側から逆に積み上げて陽極 13 を上部電極とした構成であっても、基板 12 側から発光光を取り出す「透過型」の表示素子を構成することができる。この場合においても、上部電極となる陽極 13 を透明電極に変更することで、基板 12 側および基板 12 と反対側の両方から発光光が取り出される。

<他の実施形態>

以上説明した第 1～第 4 実施形態の表示素子は、色変換膜と組み合わせることもできる。以下、第 1 実施形態で説明した図 1 の表示素子を例に取り、色変換膜を用いた表示素子の構成を説明するが、第 2～第 4 実施形態の表示素子についても同様に適用可能である。

【0088】

先ず、図 5 には、第 1 実施形態で説明した表示素子 (10) が、基板 12 と反対側から発光光を取り出す「上面発光型」である場合の表示素子 10a を示す。この場合、発光光を取り出す側となる陰極 16 の上部に色変換層 18 を設けた表示素子 10a が構成される。ここで、この表示素子 10a における発光層 14c が青色波長の励起光源である場合、色変換層 18 には、各画素部分に対応させて、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜 18a と、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜 18b とを配置する。また、色変換膜 18a と色変換膜 18b 以外の色変換層 18 部分には、青色波長の励起光源を波長変換させずに通過させる材料膜を設ける。このような構成の表示素子 10a では、フルカラー表示を行うことが可能である。

【0089】

尚、またこのような構成の色変換膜 18a、18b を備えた色変換層 18 は、公知の技術であるフォトリソグラフィ技術を用いて形成することができる。

【0090】

図 6 には、第 1 実施形態で説明した表示素子 (10) が「上面発光型」である場合の他の表示素子 10b を示す。この図に示すように、発光光を取り出す側となる陰極 16 の上部に、色変換層 18、19 を積層して設けても良い。この場合、各画素部分に対応させて、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜 18a、19a が積層配置され、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜 18b、19b が積層配置される。これらの積層配置される色変換膜 18a、19a、および色変換膜 18b、19b は、積層させて用いることで、両方を通じた光が所望の波長に変換される組み合わせであることとする。また、青色波長の励起光源をさらに色度の良好な青い色に変換させる 19c を設けても良い。そして、色変換膜 19a～19c 以外の色変換層 19 部分には、青色波長の励起光源を波長変換させずに通過させる材料膜を設ける。このような構成の表示素子 10b であっても、フルカラー表示を行うことが可能である。

【0091】

図 7 には、第 1 実施形態で説明した表示素子 (10) が、基板 12 側から発光光を取り出す「透過光型」である場合の表示素子 10c を示す。この場合、発光光を取り出す側となる陽極 13 と基板 12 との間に、色変換層 18 を設けた表示素子 10c が構成される。色変換層 18 の構成は、上述と同様である。このような構成の表示素子 10c であっても、フルカラー表示を行うことが可能である。

【0092】

図 8 には、第 1 実施形態で説明した表示素子 (10) が「透過型」である場合の他の表

示素子 10 d を示す。この図に示すように、発光光を取り出す側となる陽極 13 と基板 12 との間に、色変換層 18, 19 を積層して設けても良い。色変換層 18, 19 の構成は、上述と同様である。このような構成の表示素子 10 d であっても、フルカラー表示を行うことが可能である。

【0093】

以上の図 5～図 8 を用いて説明した表示素子 10 a～10 d の構成において、電荷発生層 15-0 を、上述した各実施形態 2～3 で説明した構成の電荷発生層 15, 15', 15'' に変更することにより、それぞれの実施形態に対応した表示素子 11 a, 11 a', 11 a'', … が構成されることになる。

【実施例】

【0094】

次に、本発明の具体的な実施例、およびこれらの実施例に対する比較例の表示素子の製造手順と、これらの評価結果を説明する。尚、以下の＜実施例 1～4＞では、表 8 を参照し、図 1 に示した第 1 実施形態の各表示素子 10 の作製を説明する。以下の＜実施例 5～20＞では、表 9 を参照し、図 2 に示した第 2 実施形態の各表示素子 11 の作製を説明する。また、＜実施例 21～24＞では、表 10 を参照し、図 3 に示した第 3 実施形態の各表示素子 11' の作製を説明する。そして、＜実施例 25～36＞では、表 11 を参照し、図 4 で示した第 4 実施形態の各表示素子 11'' の作製を説明する。さらに、＜実施例 37～58＞では、表 12～表 14 を参照し、図 5 に示した構成の表示素子の作製を説明する。尚、各実施例の説明に前後して、比較例の作製と評価結果を説明する。

【0095】

＜実施例 1～4＞

各実施例 1～4 では、図 1 を用いて説明した第 1 実施形態の表示素子 10 の構成において、電荷発生層 15-0 をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子 10 を作製した。以下に先ず、実施例 1～4 の表示素子 10 の製造手順を説明する。

【0096】

30 mm×30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、陽極 13 として ITO (膜厚約 120 nm) を形成し、さらに SiO₂ 蒸着により 2 mm×2 mm の発光領域以外を絶縁膜 (図示省略) でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

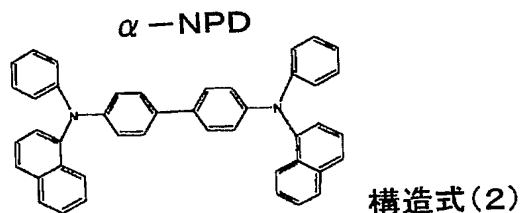
【0097】

次に、第 1 層目の発光ユニット 14-1 を構成する正孔注入層 14 a として、LG 化学株式会社製ホール注入材料 LGCHIL001 を真空蒸着法により 15 nm (蒸着速度 0.2～0.4 nm/sec) の膜厚で形成した。

【0098】

次いで、正孔輸送層 14 b として、下記構造式 (2) に示す α -NPD (α -naphthyl phenyl diamine) を、真空蒸着法により 15 nm (蒸着速度 0.2～0.4 nm/sec) の膜厚で形成した。

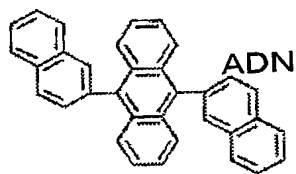
【化 5】



【0099】

さらに、発光層 14 c として、下記構造式 (3) に示す ADN をホストにし、ドーパントとして BD-052x (出光興産株式会社：商品名) を用い、真空蒸着法により膜厚比で 5% になるように、これらの材料を 32 nm の合計膜厚で成膜した。

【化6】

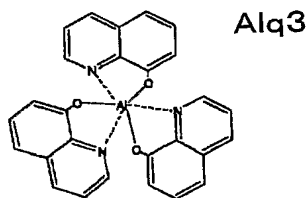


構造式(3)

【0100】

最後に、電子輸送層14dとして、下記構造式(4)に示すAlq3 (8-hydroxy quino rine alminum) を、真空蒸着法により18nmの膜厚で蒸着成膜した。

【化7】



構造式(4)

【0101】

以上のようにして第1層目の発光ユニット14-1を形成した後、電荷発生層15-0を下
記表8に示す材料をそれぞれの膜厚で蒸着した。

【表 8】

表示素子10	電荷発生層15-0				Q/Y(cd/A)
	第1層	膜厚(Å)	第2層	膜厚(Å)	
実施例 1	Li ₂ SiO ₃	15	—	—	7.98
実施例 2	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	15	—	—	7.98
実施例 3	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	30	—	—	7.75
実施例 4	Li ₂ SiO ₃	15	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	15	8.11
比較例 1	Li ₂ SiO ₃	15	V2O5	20	8.24
比較例 2	Li ₂ SiO ₃	15	V2O5	15	8.13
比較例 3	Li ₂ SiO ₃	15	V2O5	10	7.95
比較例 4	Li ₂ SiO ₃	15	V2O5	5	7.59
比較例 5	—	—	—	—	5.67
比較例 6	モ/ユニット型				5.23

【0102】

ここで実施例1においては、Li₂SiO₃を15Åの膜厚で成膜して単層構造の電荷発生層15-0を形成した。また、実施例2, 3においては、Li₂SiO₃とホール注入材料LGCHIL001とを共蒸着し、混合層からなる単層構造の電荷発生層15-0をそれぞれの膜厚で形成した。尚、組成比は、Li₂SiO₃:LGCHIL001=4:1(膜厚比)とした。そして、実施例4においては、Li₂SiO₃からなる第1層上に、Li₂SiO₃:LGCHIL001=4:1(膜厚比)の混合層からなる第2層を積層した電荷発生層15-0を形成した。

【0103】

以上の後、第2層目の発光ユニット14-2を、第1層目の発光ユニット14-1と同様に形成した。

【0104】

次に、陰極16の第1層16aとして、LiFを真空蒸着法により約0.3nm(蒸着速度~0.01nm/sec)の膜厚で形成し、次いで、第2層16bとしてMgAgを

真空蒸着法により 10 nm の膜厚で形成し、最後に第 3 層 16 c として Al を 300 nm の膜厚で形成した。

【0105】

<比較例 1～4>

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、電荷発生層 15-0 の構成を上記表 8 に示す構成とした表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において、電荷発生層 15-0 の形成工程のみを変更した手順とした。そして、各比較例 1～4 の電荷発生層 15-0 の形成工程では、まず、 Li_2SiO_3 からなる膜厚 15 Å の第 1 層を形成し、この上部に V_2O_5 からなる各膜厚の第 2 層を形成した。

【0106】

<比較例 5>

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設け、さらに電荷発生層 15-0 を介することなく発光ユニット 14-2 を直接積層し、この上部に陰極 16 を設けた表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において電荷発生層 15-0 の形成のみを省いた手順とした。

【0107】

<比較例 6>

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設け、この発光ユニット 14-1 上に直接陰極 16 を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において、陽極 13、発光ユニット 14-1、陰極 16 a のみを同様の手順で形成した。

【0108】

<評価結果-1>

上記表 8 には、上述のようにして作製した実施例 1～4 および比較例 1～6 の表示素子の発光効率 (Quantum Yield: Q/Y) を合わせて示した。この結果が示すように、比較例 6 のモノユニット構造に対して、実施例 1～4 のどの表示素子においても発光効率が向上し、スタック型を形成している本発明における電荷発生層 15-0 の効果が確認できた。

【0109】

そして、比較例 1～4 に付いても、実施例 1～4 とほぼ同等の効果は得られているが、実施例 1～4 と比較して駆動電圧は高くなり I-V 特性は高電圧側にシフトした。このことは、従来の電荷発生層として一般的に用いられている V_2O_5 では、を用いた本比較例においては、電荷発生層 15-0 において電力消費があることを示唆している。したがって、 V_2O_5 を用いずに、 Li_2SiO_3 を主成分として電荷発生層 15-0 を構成することにより駆動電圧を低電圧化する効果があることが確認された。

【0110】

尚、電荷発生層を介することなく発光ユニット 14-1、14-2 を積層させた比較例 5 に付いては、比較例 6 とほぼ同様の発光効率であり、電荷発生層 15-0 の必要性が示された。

【0111】

また、以上の実施例 1～4 においては、特に不安定な材料を用いることで化学量論比的に組成がシビアな膜形成を行うことなく、安定材料のみを用いて容易に各表示素子の作製を行うことが可能であった。

【0112】

<実施例 5～16>

各実施例 5～16 では、図 2 を用いて説明した第 2 実施形態の表示素子 11 の構成において、電荷発生層 15 をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子 11 を作製した。以下にまず、実施例 5～16 の表示素子 11 の製造手順を説明する。

【0113】

30 mm×30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、陽極 13 として ITO (膜厚約 120 nm) を形成し、さらに SiO_2 蒸着により 2 mm×2 mm の発光領域以外を絶縁膜 (図示省略) でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

【0 1 1 4】

次に、第1層目の発光ユニット14-1を構成する正孔注入層14aとして、出光興産株式会社製正孔注入材料HI-406を真空蒸着法により15nm（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）の膜厚で形成した。

【0 1 1 5】

次いで、正孔輸送層14bとして、上記構造式（2）に示した α -NPD（ α -naphthyl phenil diamine）を、真空蒸着法により15nm（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）の膜厚で形成した。

【0 1 1 6】

さらに、発光層14cとして、上記構造式（3）に示したADNをホストにし、ドーパントとしてBD-052x（出光興産株式会社：商品名）を用い、真空蒸着法によりこれらの材料を32nmの合計膜厚で膜厚比で5%になるように成膜した。

【0 1 1 7】

最後に、電子輸送層14dとして、上記構造式（4）に示したAlq3（8-hydroxy quinoline aluminum）を、真空蒸着法により18nmの膜厚で蒸着成膜した。

【0 1 1 8】

以上のようにして第1層目の発光ユニット14-1を形成した後、電荷発生層15を下記表9に示す材料をそれぞれの膜厚で蒸着した。

【0 1 1 9】

【表 9】

表示素子11

透過型	電荷発生層 15					
	中間陰極層 15a	膜厚 (Å)	真性電荷発生層 15b	膜厚 (Å)	中間陽極層	膜厚 (Å)
実施例 5	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	120	—	—
実施例 6	LiAlO ₂	"	"	"	—	—
実施例 7	Li ₂ MoO ₄	"	"	"	—	—
実施例 8	LiTaO ₃	"	"	"	—	—
実施例 9	Li ₂ TiO ₃	"	"	"	—	—
実施例 10	Li ₂ ZrO ₃	"	"	"	—	—
実施例 11	Cs ₂ CO ₃	"	"	"	—	—
実施例 12	MgIn ₂ O ₄	"	"	"	—	—
実施例 13	Li ₂ O	"	"	"	CuPc	20
実施例 14	Li ₂ SiO ₃	"	"	"	—	—
実施例 15	"	"	構造式(1)-10	"	—	—
実施例 16	Li ₂ CO ₃	"	"	"	—	—

正孔注入層 14aなし(発光ユニット14-2)

実施例 17	Li ₂ SiO ₃	10	構造式(1)-10	50	—	—
実施例 18	"	15	構造式(1)-10	120	—	—

上面発光

実施例 19	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	120	—	—
実施例 20	Li ₂ O	"	"	"	—	—

【0120】

ここで実施例 5～16 においては、先ず、電荷発生層 15 の中間陰極層 15a として、上記表 9 に示す各材量を 15 Å の膜厚で成膜した。

【0121】

次に、実施例 5～14 においては、真性電荷発生層 15b として、V₂O₅ を 120 Å の膜厚で蒸着した。一方、実施例 15, 16 においては、真性電荷発生層 15b として、上記表 1 の構造式 (1)-10 に示す有機化合物を 120 Å の膜厚で成膜した。

【0122】

そして、実施例 14 のみにおいては、さらに中間陽極層 (図示省略) として銅フタロシ

アニン (CuPc) を 20 Å の膜厚で蒸着した。

【0123】

以上の後、第2層目の発光ユニット14-2を、第1層目の発光ユニット14-1と同様に形成した。

【0124】

次に、陰極16の第1層16aとして、LiFを真空蒸着法により約0.3nm(蒸着速度~0.01nm/sec)の膜厚で形成し、次いで、第2層16bとしてMgAgを真空蒸着法により10nmの膜厚で形成し、最後に第3層16cとしてAlを300nmの膜厚で形成した。これにより、基板12側から光を取り出す透過型の表示素子11を得た。

【0125】

<実施例17, 18>

実施例17, 18では、実施例15の構成において、第1層目の発光ユニット14-1における正孔注入層14aとして、HI-406に換えて表1の構造式(1)-10に示す有機化合物を15nmの膜厚で形成した。そして、第2層目の発光ユニット14-2における正孔注入層14aを形成せず、表1の構造式(1)-10からなる真性電荷発生層15bと共通化した構成の表示素子を作製した。ただし、電荷発生層15の構成は、表9に示す各膜厚とした。

【0126】

<実施例19, 20>

実施例19, 20では、図2を用いて説明した第1実施形態の表示素子11の構成において、基板12と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、上述した実施例5~16の作製手順において、陽極13としてITOに換えて銀合金(膜厚約100nm)を形成し、さらに陰極16の第3層16cとしてAlに換えてIZO(インジウム亜鉛複合酸化物)を200nm形成した。そして、各電荷発生層15は、上記表9に示したように、実施例19は実施例5と同様、実施例20は実施例13と同様に形成した。

【0127】

<実施例21, 22>

実施例21, 22では、図3を用いて説明した第3実施形態の表示素子11'の構成において、電荷発生層15'をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子11'を作製した。これらの実施例21, 22では、上述した実施例5~16の作製手順において、電荷発生層15'の構成を下記表10に示す構成に変更したこと以外は、実施例5~16と同様の手順で透過型の表示素子11'を作製した。すなわち、実施例21, 22においては、電荷発生層15'を3層構造とし、LiFからなるフッ化物層15a-1上に、MgAg(組成比10:1)膜からなる導電性材料層15a-2を積層させ、さらにV₂O₅からなる真性電荷発生層15bを積層させた。各層の膜厚は、表10に示したとおりである。

【0128】

【表 10】

表示素子 11'

透過型							
電荷発生層 15'							
	中間陰極層 15a'					真性電荷発生層 15b	膜厚 (Å)
	膜厚 (Å)		導電性材料層 15a-2		膜厚 (Å)		
	フッ化物層 15a-1	膜厚 (Å)	MgAg	膜厚 (Å)			
	LiF	4	50	120			
実施例 21	"	15	"	"	"	"	"
実施例 22							

上面発光

実施例 23	LiF	MgAg	4	50	V2O5	120
実施例 24	"	"	15	"	"	"

比較例

比較例	電荷発生層					
	モノユニット型					
	膜厚 (Å)	膜厚 (Å)	膜厚 (Å)	膜厚 (Å)	膜厚 (Å)	膜厚 (Å)
比較例 7	—	—	—	—	—	—
比較例 8	—	—	—	—	V2O5	120
比較例 9	—	—	—	—	"	"
比較例 10	LiF	4	—	—	"	"
比較例 11	"	15	—	—	"	"
比較例 12	比較例 7 の上面発光型					

【0129】

<実施例 23, 24>

実施例 23, 24 では、図 3 を用いて説明した第 3 実施形態の表示素子 11' の構成において、基板 12 と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、上述した実施例 21, 22 の作製手順において、陽極 13 として ITO に換えて銀合金（膜厚約 100 nm）を形成し、さらに陰極 16 の第 3 層 16c として Al に換えて IZO（インジウム亜鉛複合酸化物）を 200 nm 形成した。そして、各電荷発生層 15' は、上記表 10 に示したように、実施例 23 は実施例 21 と同様、実施例 24 は実施例 22 と同様に形成した。

【0130】

<比較例 7>

図 3 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設

け、この発光ユニット 14-1 上に直接陰極 16 を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例 5～16 の作製手順において、陽極 13、発光ユニット 14-1、陰極 16 のみを同様の手順で形成した。

【0131】

<比較例 8>

図 3 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設け、さらに電荷発生層 15' を介することなく発光ユニット 14-2 を直接積層し、この上部に陰極 16 を設けた表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例 5～16 の作製手順において電荷発生層 15 の形成のみを省いた手順とした。

【0132】

<比較例 9～11>

図 3 を用いて説明した表示素子の構成において、電荷発生層 15' の構成を上記表 10 に示す構成とした表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例 5～16 の作製手順と同様とした。ただし、比較例 9 では、電荷発生層 15' の形成において、真性電荷発生層 15b のみを V_2O_5 を 120 Å の膜厚で蒸着した。また比較例 10, 11 では、電荷発生層 15' の形成において、中間陰極層 15a' として LiF をそれぞれの膜厚で形成し、次いで真性電荷発生層 15b として V_2O_5 を 120 Å の膜厚で蒸着した。

【0133】

<比較例 12>

比較例 7 で作製したモノユニット型の表示素子の構成において、基板 12 と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、比較例 7 で説明した表示素子の作製手順において、陽極 13 として Ag 合金（膜厚約 100 nm）を形成したことで、陰極 16 の第 3 層 16c として IZO（インジウム亜鉛複合酸化物）を 200 nm 形成したこと以外は、比較例 7 と同様の手順で表示素子を作製した。

【0134】

≪評価結果-2≫

図 9 には、上述のようにして作製した実施例 5 および実施例 14、比較例 7～11 の表示素子の発光効率を示した。このグラフに示すように、比較例 7 のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、実施例 5, 15 の表示素子では、その発光効率が 2 倍になった。また、他の実施例 6～13, 15～24 においても、透過型、上面発光型、特に実施例 13, 14 のような構造式 (1)-10 の有機化合物を用いたことで一部の正孔注入層 14a を省略した構成であっても、比較例 7 のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、その発光効率が 2 倍になった。これにより、スタック型を形成している本発明における電荷発生層 15, 15' の効果が確認できた。

【0135】

特に、電荷発生層 15 が、その陰極 16 側の界面に中間陽極層 (CuPc) を有している実施例 14 では、他の実施例と比較してさらに発光効率の上昇が確認された。これにより、このような中間陽極層を設けたことにより、電荷発生層 15 よりも陰極 16 側に配置された発光ユニット 14-2 への正孔の注入効率が向上することを確認できた。

【0136】

尚、比較例 8 の発光ユニットを直接積層した構成の表示素子に付いては、比較例 7 のモノユニット型よりも効率を得ることができず、電荷発生層 16 の必要性が示された。比較例 9 の V_2O_5 単層の電荷発生層を用いた構成の表示素子では、電荷発生層から電子輸送層 14d 及び正孔注入層 14a に効果的にそれぞれ電子及び正孔が注入することができず、比較例 1 とほぼ同等の効率しか得ることができなかった。

【0137】

比較例 10, 11 に付いては、フッ化物層 (LiF) 15a-1 を、直接真性電荷発生層 (V_2O_5) 15b に積層しても、良好な電子の注入を行うことができず、実施例 21, 22 の様に導電性材料層 (MgAg 等) 15a-2 を介することで電子の注入が効果的に行えることが示された。

【0138】

さらに比較例 11 の結果からは、駆動電圧を上げていくと、電荷発生層 15 における界面が破壊され、急に効率が上昇していると考えられ、この事からもフッ化物層 (LiF) 15a-2 を、直接、真性電荷発生層 (V_2O_5) 15b に積層した構成では、効率的な電荷注入が行われていないことが示唆され、この間に導電性材料層 (MgAg 等) 15a-2 を設けることによる効果が確認された。

【0139】

また、以上の実施例 5～24 においては、特に不安定な材料を用いることで化学量論的に組成がシビアな膜形成を行うことなく、安定材料のみを用いて容易に各表示素子の作製を行うことが可能であった。

【0140】

《評価結果-3》

図 10 には、以上のようにして作製した実施例 19 と比較例 12 の表示素子について、初期輝度を 3000 cd/m^2 として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、上面発光型の素子構成においても、比較例 12 のモノユニット型の表示素子に対して、実施例 19 で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が大きく改善され、長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。

【0141】

《評価結果-4》

図 11 には、以上のようにして作製した実施例 15 と比較例 7 の表示素子について、初期輝度を 1500 cd/m^2 、Duty 50、室温保持として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、構造式 (1)-10 に代表される有機化合物を用いて真性電荷発生層 15b を形成した表示素子であっても、比較例 7 のモノユニット型の表示素子に対して、実施例 15 で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が 2 倍以上改善され、長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。その理由は、それぞれの素子に対しての加速定数によるものであり、加速定数は一般的に 1 以上を示すことから、効率が 2 倍に改善されれば、寿命は 2 倍以上の改善が期待でき、本結果もその様に得られている。

【0142】

<実施例 25～36>

実施例 25～36 では、図 4 を用いて説明した第 4 実施形態の表示素子 11” の構成において、電荷発生層 15” をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子 11’ を作製した。これらの実施例 25～36 では、上述した実施例 5～16 の作製手順において、電荷発生層 15” の構成を下記表 11 に示す構成に変更したこと以外は、実施例 5～16 と同様の手順で透過型の表示素子 11’ を作製した。

【0143】

【表 11】

表示素子 11"

透過型	電荷発生層 15"			
	中間陰極層 15a"	膜厚 (Å)	真性電荷発生層 15b 構造式 (1) - 10	膜厚 (Å)
実施例 25	Alq3+Mg (5%)	50	構造式 (1) - 10	50
実施例 26	Alq3+Ca (5%)	"	"	"
実施例 27	LiF/Alq3+Mg (5%)	3/50	"	"
実施例 28	LiF/Alq3+Ca (5%)	"	"	"
実施例 29	Alq3+Mg (30%)	50	"	"
実施例 30	Alq3+Mg (50%)	"	"	"
実施例 31	Alq3+Li (3%)	"	"	"
実施例 32	ADN+Li (3%)	"	"	"
実施例 33	Alq3+Cs (3%)	"	"	"
実施例 34	ADN+Cs (3%)	50	"	"
実施例 35	LiF/Alq3+Li (3%)	3/50	"	"
実施例 36	LiF/Alq3+Cs (3%)	"	"	"

電荷発生層	
比較例 13	モノユニット (陰極構成が実施例 27 の電荷発生層と同様)
比較例 14	モノユニット (陰極構成が実施例 28 の電荷発生層と同様)

【0144】

すなわち、実施例 25～36 においては、電荷発生層 15" の中間陰極層 15a" に、上記表 11 に示したような、各アルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機材料 (ADN または Alq) との混合層を用いた中間陰極層 15" を設けた。ただし、実施例 27, 28, 35, 36 においては、中間陰極層 15a" として、陽極 13 側から順にフッ化物層と混合層とをそれぞれの膜厚で成膜した積層構造を用いた。またさらに、中間陰極層 15a" と接する真性電荷発生層 15b を、表 1 の構造式 (1) - 10 に示す有機材料を用いて形成した。

【0145】

<比較例 13>

比較例 13 では、比較例 7 と同様に、陽極 13、発光ユニット 14-1、陰極 16 のみを形成したモノユニット型の表示素子を作製した。ただし、陰極 16 は、実施例 27 の電荷発生層 15" と同様の構成とした。すなわち、陰極 16 の構成は、第 1 層 16a / 第 2 層 16b / 第 3 層 16c = LiF (約 0.3 nm) / Alq3+Mg (5%) (5 nm) / Al (20 nm) とした。これにより、基板 12 側から光を取り出す透過型の表示素子 11" を得た。

【0146】

<比較例 14>

比較例 14 では、比較例 13 の構成において、陰極 16 を、実施例 28 の電荷発生層 15”と同様の構成とした。すなわち、陰極 16 の構成は、第 1 層 16 a / 第 2 層 16 b / 第 3 層 16 c = LiF (約 0.3 nm) / Alq3 + Ca (5%) (5 nm) / Al (20 nm) とした。これにより、基板 12 側から光を取り出す透過型の表示素子 11”を得た。

【0147】

<評価結果-5>

図 12 には、以上のようにして作製した実施例 27 と比較例 13 の表示素子について、電流密度を 125 mA/cm^2 とした時の、Duty 50、室温測定時における寿命特性を行った結果を示す。尚、この場合、初期輝度は比較例 13 に対して実施例 27 は約 2 倍であった。そして、図 12 に示すように、実施例 27 の表示素子の初期輝度に対する半減寿命が、比較例 13 の表示素子の初期輝度に対する半減寿命と同程度以上であることから、実施例 27 の構成は比較例 13 よりも、2 倍以上の効率改善の効果が得られていることになる。したがって、実施例 27 のように、陽極 13 側から順に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方 (Mg) と有機材料 (Alq3) との混合層と、構造式 (1) -10 に代表される有機化合物からなる真性電荷発生層 15 b とを積層してなる電荷発生層 15”を設けたスタック構造の表示素子における寿命及び効率の改善が確認された。

【0148】

以上については、実施例 28 と比較例 14 との比較においても同様であった。ただし、実施例 28 の表示素子の効率は、比較例 14 の表示素子の効率の約 1.3 倍に留まった。しかしながら、上記と同一の条件 (電流密度を 125 mA/cm^2 とした時、Duty 50、室温測定) で寿命を比較した場合には、半減寿命は比較例 14 と実施例 28 ではほぼ同一であり、積層構造にすることによる長寿命効果が確認された。

【0149】

実施例 25、26 と実施例 27、28 との比較であるが、中間陰極層 15 a”が単層構造である実施例 25、26 の表示素子よりも、界面側に LiF (導電性材料層) を挿入した積層構造の中間陰極層 15 a”を有する実施例 27、28 の表示素子において、発光効率の改善と長寿命化効果を確認することができた。しかし、その差は小さく、むしろ発光ユニットを積層させたスタック構造による効率改善と長寿命化が改めて確認することが出来た。

【0150】

実施例 25、29、30 の比較であるが、中間陰極層 15 a”に添加させるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方 (Mg) の添加量が異なるこれらの実施例 25、29、30 の表示素子では、発光効率は実施例 25 とほぼ同等の値は得ることが出来たが、Mg 比率の増加に伴って寿命測定時のばらつきが大きくなった。統計的に見ると、実施例 25 の寿命改善効果と比較して実施例 29、30 の順番でその効果も小さくなる傾向が見られた。この要因は、Mg 比率の増加に伴う中間陰極層 15”の膜質の変化に由来していると予測された。筆者らの検討により、アルカリ金属およびアルカリ土類金属比率は実施例 30 における 50% (相対膜厚比) 程度が上限であり、これ以上比率を増やすことは、透過率の低下及び中間陰極層 15 a”の膜質の不安定性の増大をもたらし、発光ユニットを積層させたスタック構造を形成する上では不利であると考えられた。

【0151】

実施例 31~34 の比較であるが、これらの表示素子においては、電荷発生層 15”を構成する中間陰極層 (混合層) 15 a”に、アルカリ金属である Li、Cs を用い、それぞれ共蒸着を行う有機材料に Alq3 及び ADN を用いている。そして、実施例 31~34 の全ての表示素子において、発光効率は比較例 13 の約 2 倍程度得られており、寿命改善効果も図 11 とほぼ同様の結果を得ることが出来た。

【0152】

実施例 35, 36 の比較であるが、これらの表示素子は、実施例 27, 28 と実施例 25, 26 との比較と同様の傾向の結果が得られ、中間陰極層 15 a'' に LiF (導電性材料層) を挿入した積層構造よりも、むしろむしろ発光ユニットを積層させたスタック構造による効率改善と長寿命化が改めて確認することが出来た

【0153】

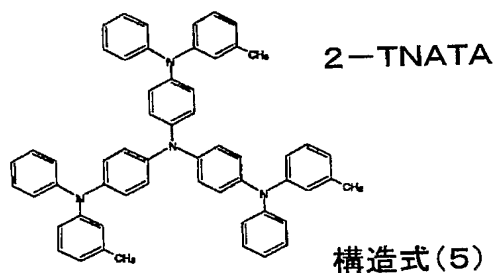
<実施例 37~58>

実施例 37~58 では、図 7 を用いて説明した透過型の各表示素子 11 c, 11 c', 11 c'' を作製した。これらの実施例 37~58 の作製においては、先ず、30 mm×30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜 18 a、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜 18 b、をパターンニングしてなる色変換層 18 を、公知の技術であるフォトリソグラフィ技術を用いて形成した。

【0154】

その後、この色変換層 18 の上面に、上述した実施例 5~16 の作製手順にしたがって、陽極 13~陰極 15 までを形成した。ただし、発光ユニット 14-1, 14-2 の正孔注入層 14 a として下記構造式 (5) に示す 2-TNATA [4,4',4''-tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamine] を 15 nm (蒸着速度 0.2~0.4 nm/sec) で形成した。また電荷発生層 15, 15', 15'' を下記表 12~14 に示す構成に変更した。

【化 8】



【0155】

【表 12】

表示素子11c:色変換層有り

	電荷発生層15					
	透過型	中間陰極層15a	膜厚(Å)	真性電荷発生層15b	膜厚(Å)	中間陽極層
実施例 37		Li ₂ SiO ₃	15	V2O5	50	—
実施例 38		—	—	構造式(1)-10	—	—
実施例 39		Li ₂ CO ₃	—	V2O5	—	—
実施例 40		—	—	構造式(1)-10	—	—

【表 13】

表示素子 11c': 色変換層有り

透過型							
電荷発生層15'							
	中間陰極層15a'				真性電荷発生層15b	膜厚(Å)	
	膜厚(Å)			膜厚(Å)			
	フッ化物層15a-1	膜厚(Å)	絶縁性材料層15a-2'	膜厚(Å)			
	実施例 41	LiF	3	Li2SiO3	15		V2O5
実施例 42	"	"	"	"	構造式(1)-10	"	
実施例 43	"	"	"	Li2CO3	"	V2O5	"
実施例 44	"	"	"	"	"	構造式(1)-10	"

【表 14】

表示素子11c":色変換層有り

透過型	電荷発生層15"			
	中間陰極層15a"	膜厚(A)		膜厚(A)
実施例 45	LiF/Alq3+Mg(1%)	3/50	V2O5	50
実施例 46	LiF/Alq3+Mg(1%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 47	LiF/Alq3+Mg(2%)	"	V2O5	"
実施例 48	LiF/Alq3+Mg(2%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 49	LiF/Alq3+Mg(5%)	"	V2O5	"
実施例 50	LiF/Alq3+Mg(5%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 51	LiF/Alq3+Ca(3%)	"	V2O5	"
実施例 52	LiF/Alq3+Ca(3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 53	Alq3+Cs(3%)	50	V2O5	"
実施例 54	Alq3+Ca(3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 55	LiF/Alq3+Li(3%)	3/50	V2O5	"
実施例 56	LiF/Alq3+Li(3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 57	Alq3+Li(3%)	50	V2O5	"
実施例 58	Alq3+Li(3%)	"	構造式(1)-10	"
比較例 15	モノユニット型			

表示素子11a":色変換層有り

上面発光

上面発光	モノユニット型		
	LiF/Alq3+Mg(5%)	"	構造式(1)-10
実施例 59			"
比較例 16	モノユニット型		

【0156】

<比較例15>

図7を用いて説明した表示素子の構成において、基板12と陽極13との間に色変換層18を設け、この陽極13上に発光ユニット14-1を設け、この発光ユニット14-1上に直接陰極16を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、実施例37~58の作製手順において、色変換層18、陽極13、発光ユニット14-1、陰極16のみを同様の手順で形成した。

【0157】

<評価結果-6>

図13には、上述のようにして作製した実施例50および比較例15の表示素子の発光効率を示した。このグラフに示すように、比較例15のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、実施例50の表示素子では、その発光効率が2倍になった。また、他の実施例45~58においても、比較例15のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、その発光効率が2倍になった。これにより、色変換層18を用いた場合であっても、スタック型を形成している本発明における電荷発生層15~15"の効果が確認できた。

【0158】

<実施例59>

実施例 59 では、図 5 を用いて説明した上面発光型の各表示素子 11c” を作製した。ここでは、上述した実施例 50 の作製手順において、陽極 13 として ITO に換えてクロム (Cr: 膜厚約 100 nm) を形成し、さらに陰極 16 の第 3 層 16c として Al に換えて IZO (インジウム亜鉛複合酸化物) を 200 nm 形成し、陰極 16 側から光を取り出す構成として。また、色変換層 18 は、陰極 16 上に形成した。

【0159】

< 比較例 16 >

実施例 59 に対応するものユニット型の表示素子を作製した。

【0160】

《評価結果-7》

図 14 には、以上のようにして作製した実施例 59 と比較例 16 の表示素子について、初期輝度を 3000 cd/m^2 として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、上面発光型の素子構成においても、比較例 16 のモノユニット型の表示素子に対して、実施例 59 で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が大きく改善され、長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0161】

【図 1】 第 1 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図 2】 第 2 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図 3】 第 3 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図 4】 第 4 実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図 5】 実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 1 例を示す断面図である。

。【図 6】 実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 2 例を示す断面図である。

。【図 7】 実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 3 例を示す断面図である。

。【図 8】 実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 4 例を示す断面図である。

。【図 9】 実施例 5, 14 および比較例 7 ~ 11 における表示素子の発光効率を示すグラフである。

【図 10】 実施例 19 および比較例 12 における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図 11】 実施例 15 および比較例 7 における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図 12】 実施例 27 および比較例 13 における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図 13】 実施例 50 および比較例 15 における表示素子の発光効率を示すグラフである。

【図 14】 実施例 59 および比較例 16 における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図 15】 従来の表示素子の断面図である。

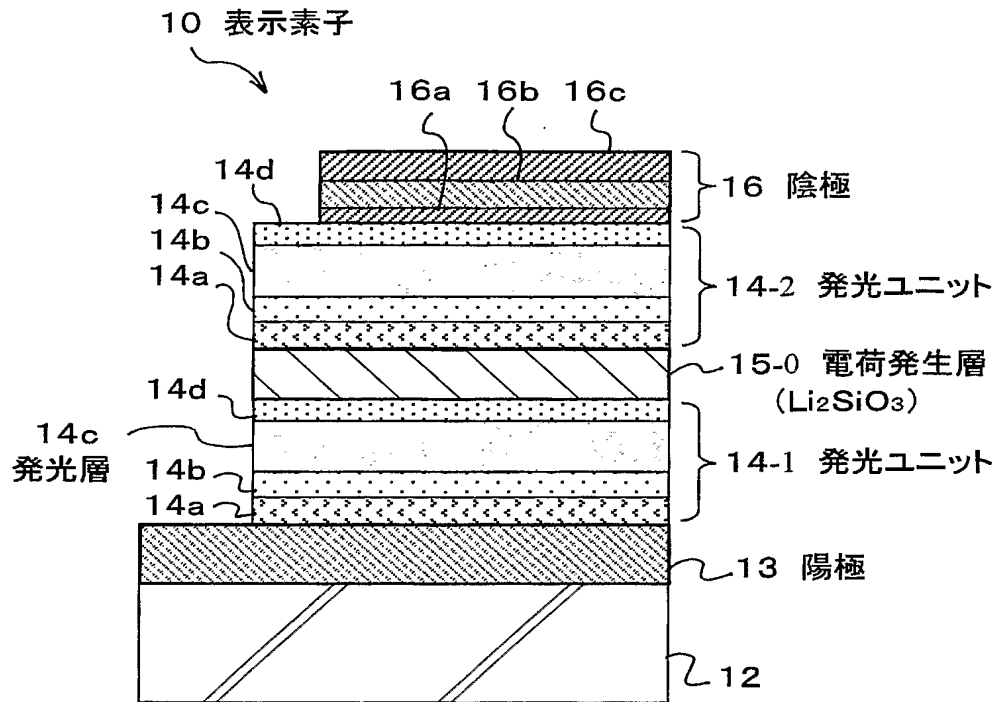
【図 16】 従来の表示素子の他の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

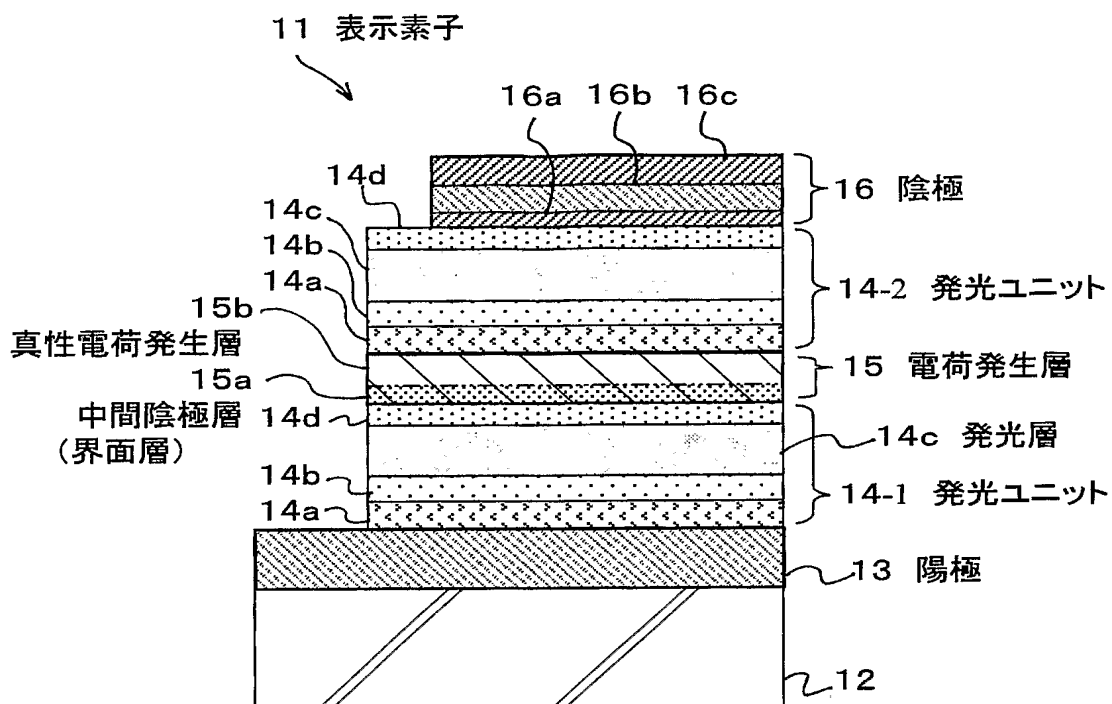
【0162】

11…表示素子、13…陽極、14-1、14-2…発光ユニット、14c…発光層 (有機発光層)、15, 15', 15''…電荷発生層、15a, 15a'…中間陰極層 (界面層)、15a''…中間陰極層 (混合層)、15b…真性電荷発生層、16…陰極

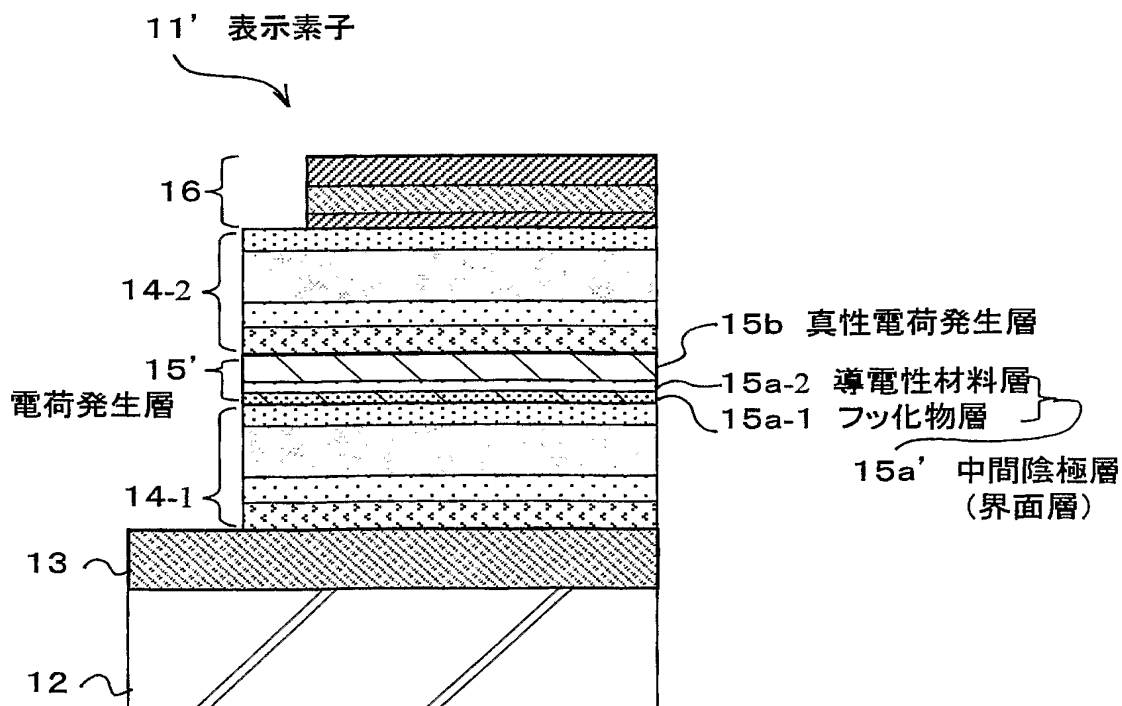
【書類名】 図面
【図 1】



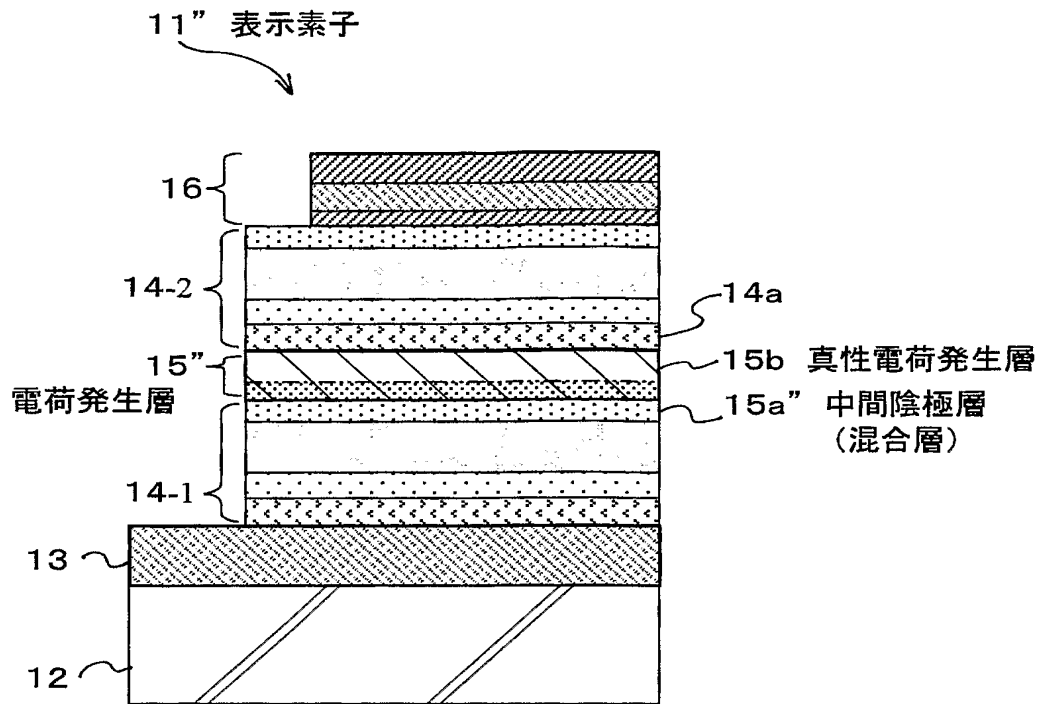
【図 2】



【図 3】

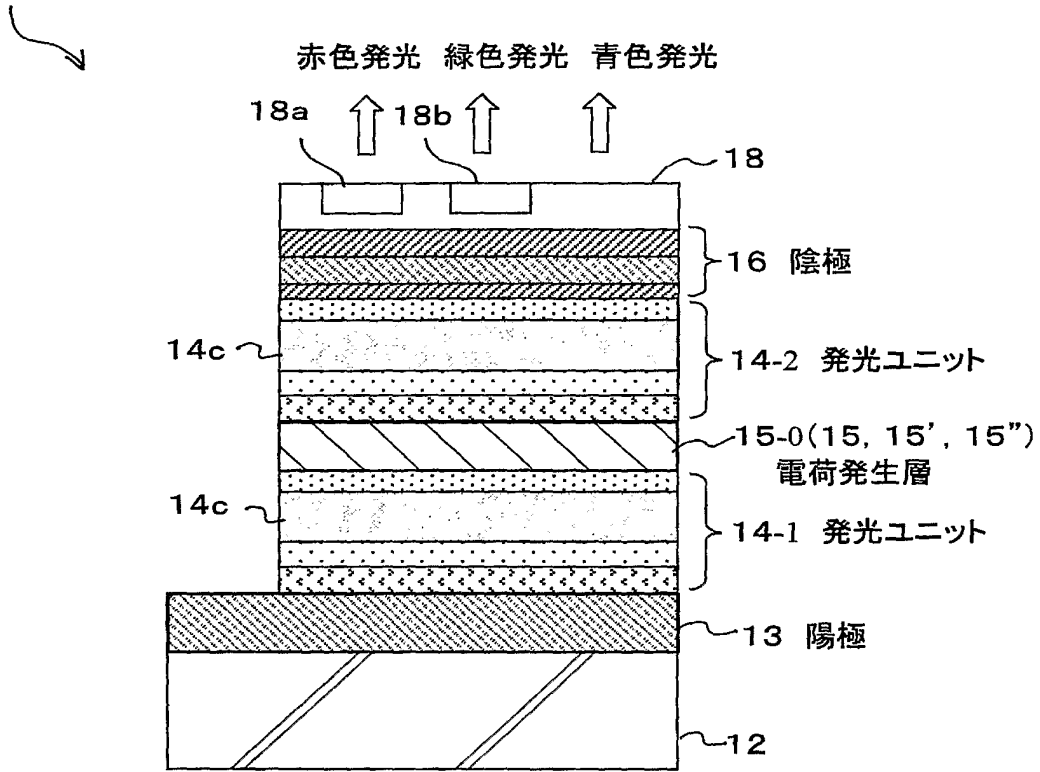


【図 4】



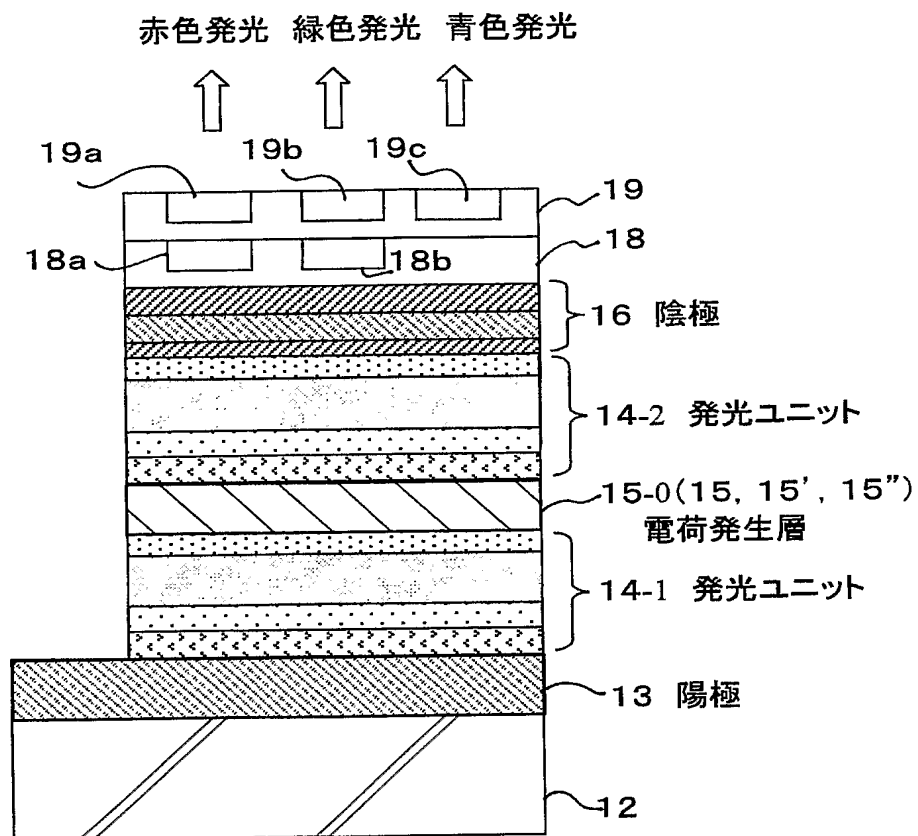
【図 5】

10a (11a, 11a', 11a'')



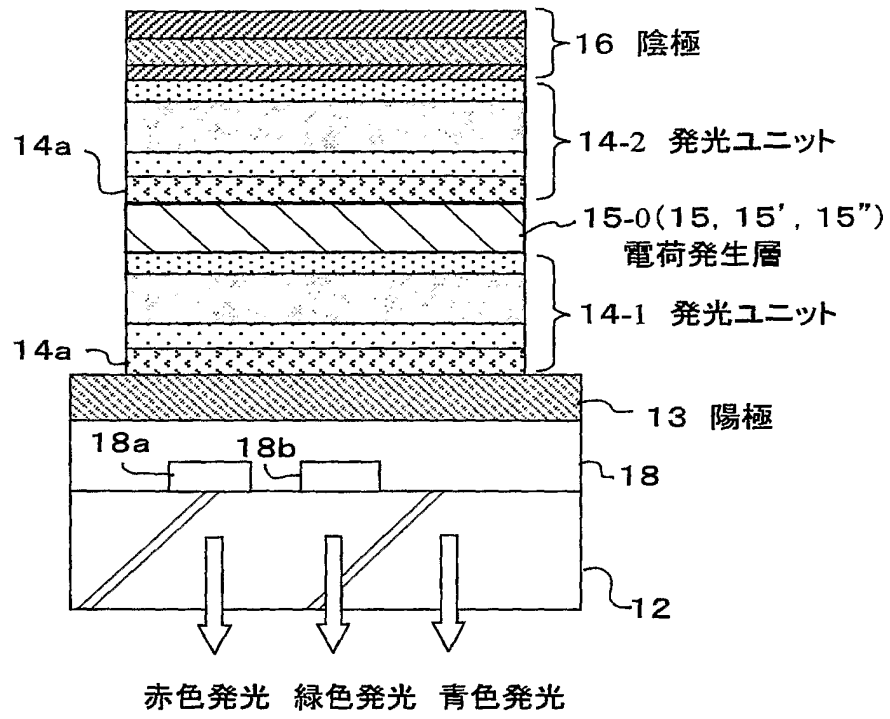
【図 6】

10b (11b, 11b', 11b'')



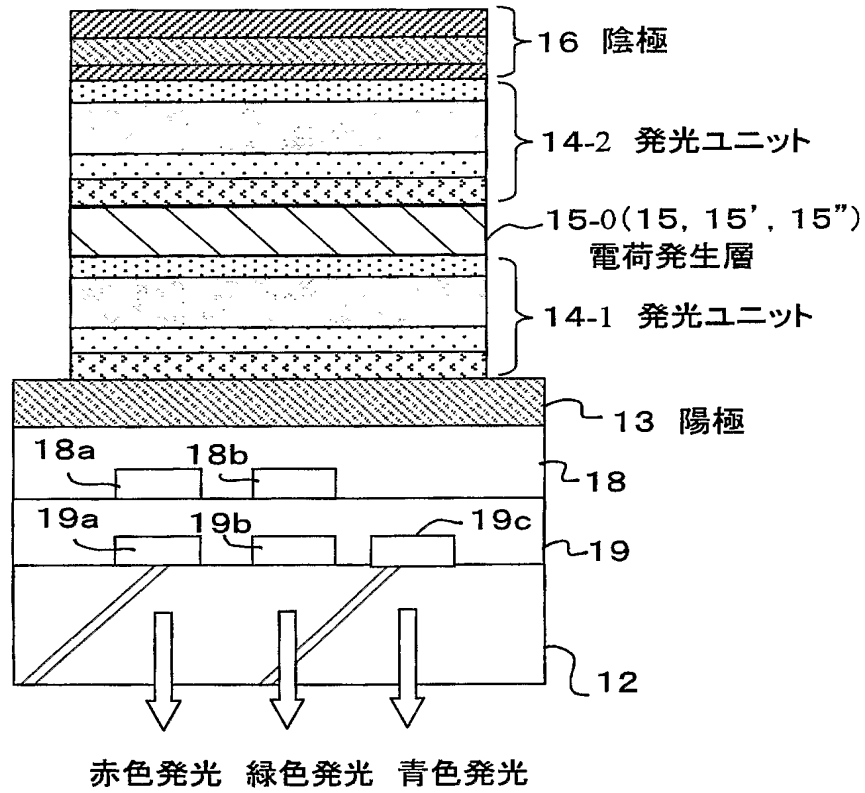
【図 7】

10c (11c, 11c', 11c'')

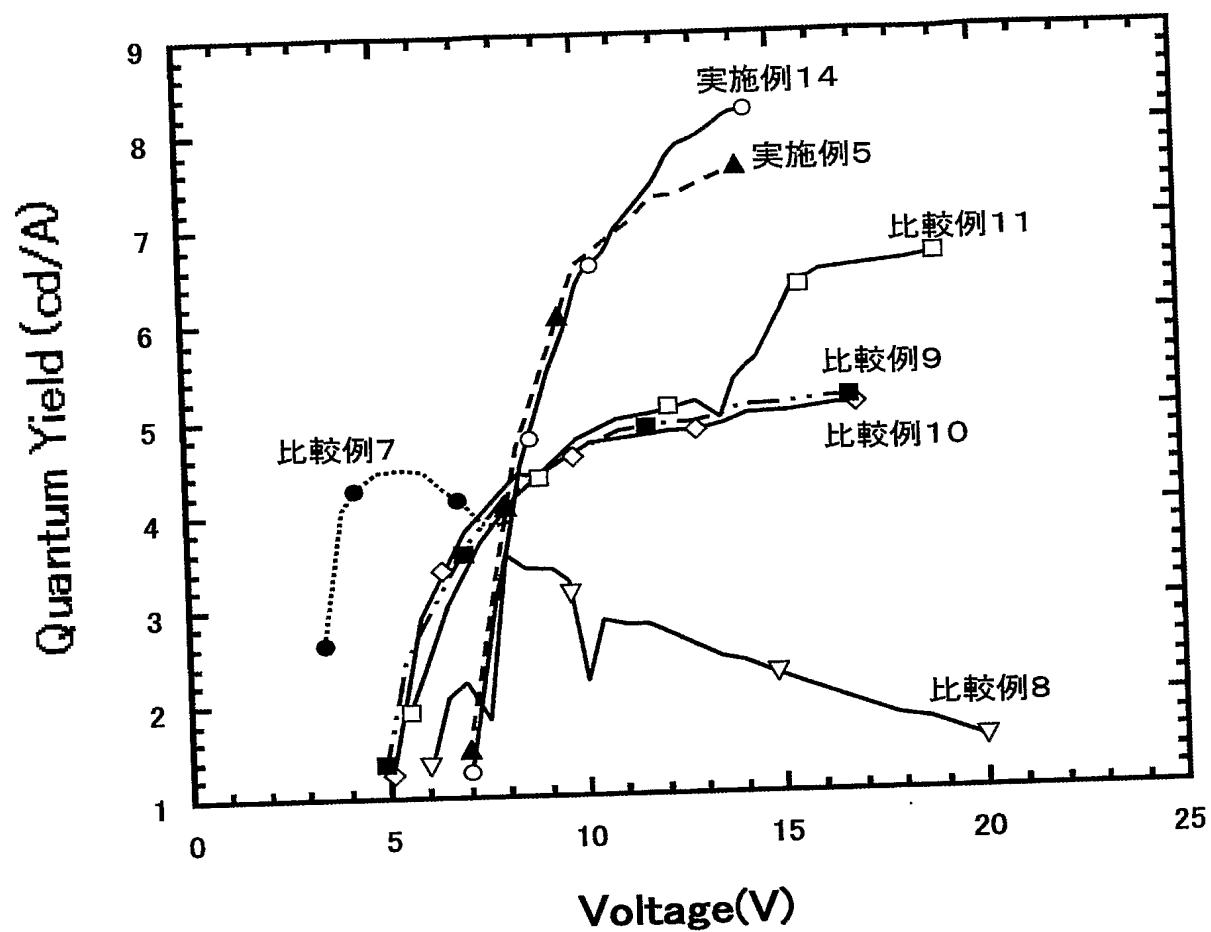


【図 8】

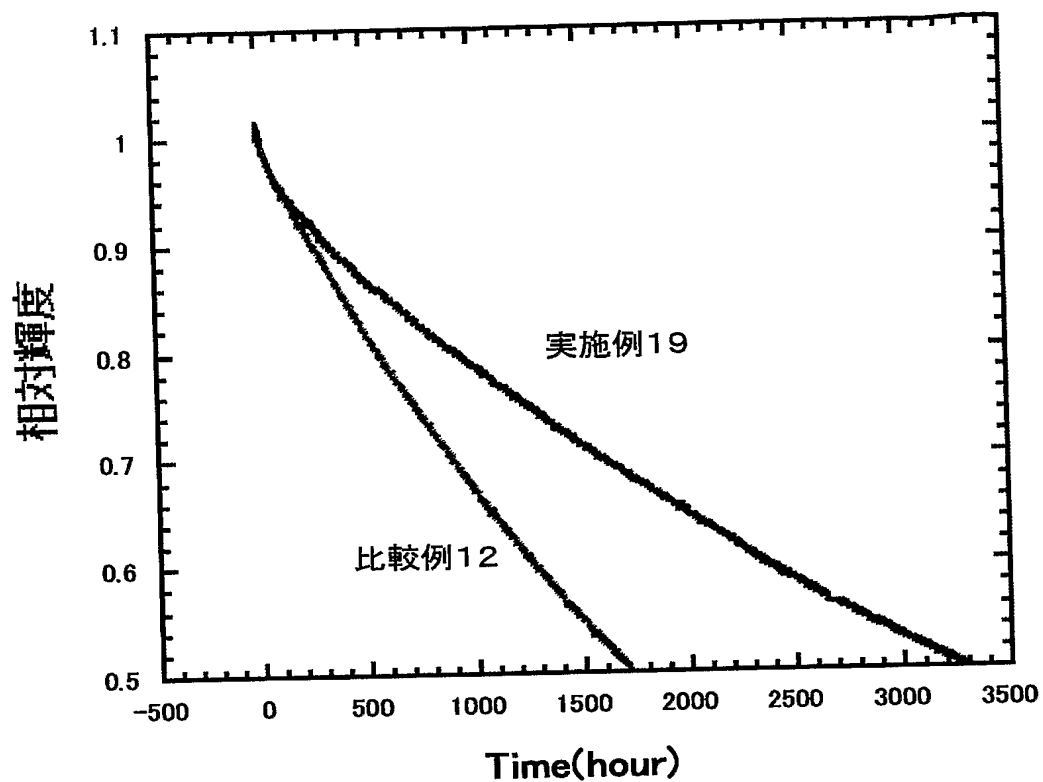
10d (11d, 11d', 11d'')



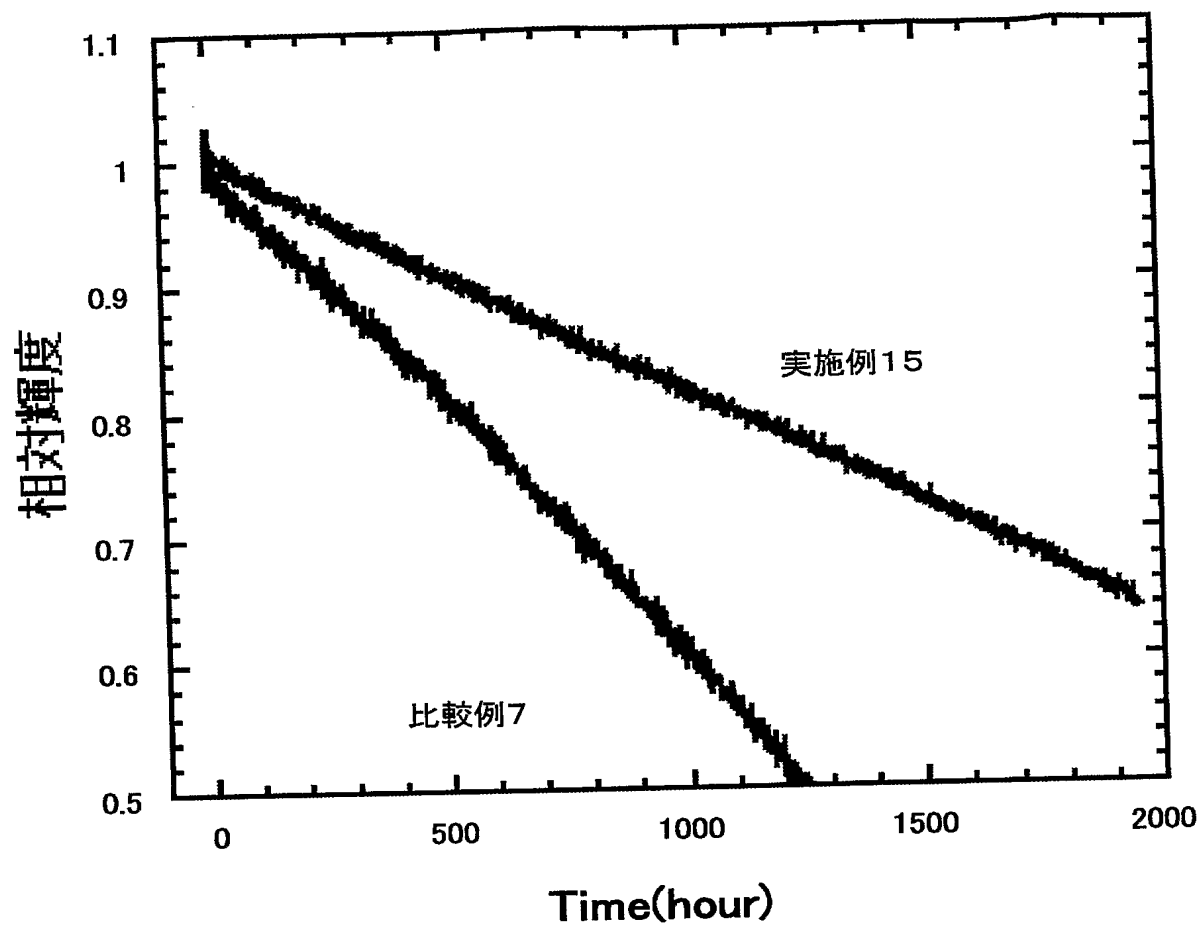
【図9】



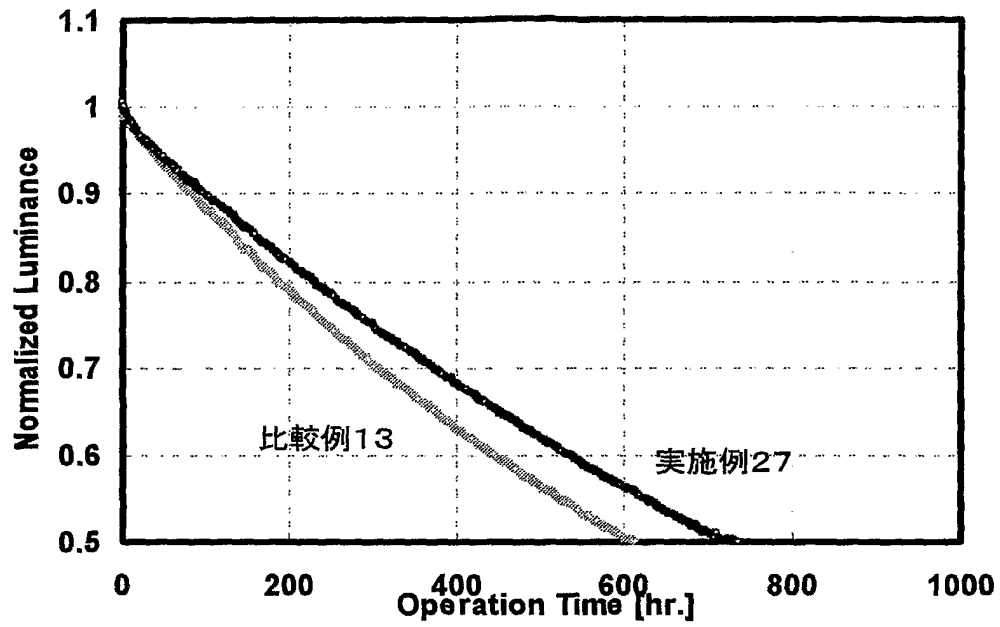
【図 10】



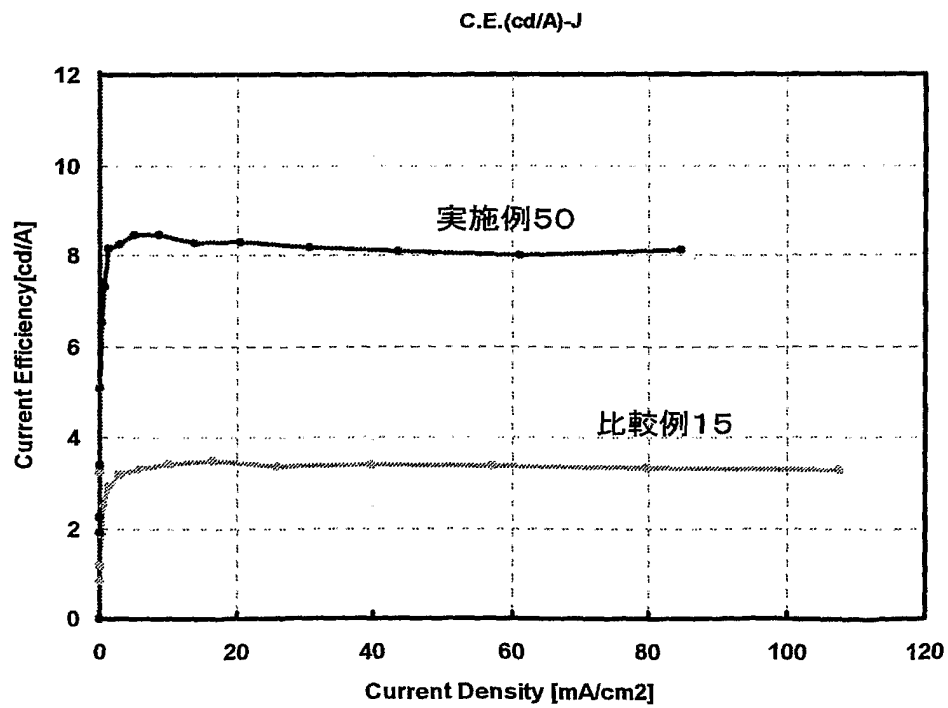
【図 11】



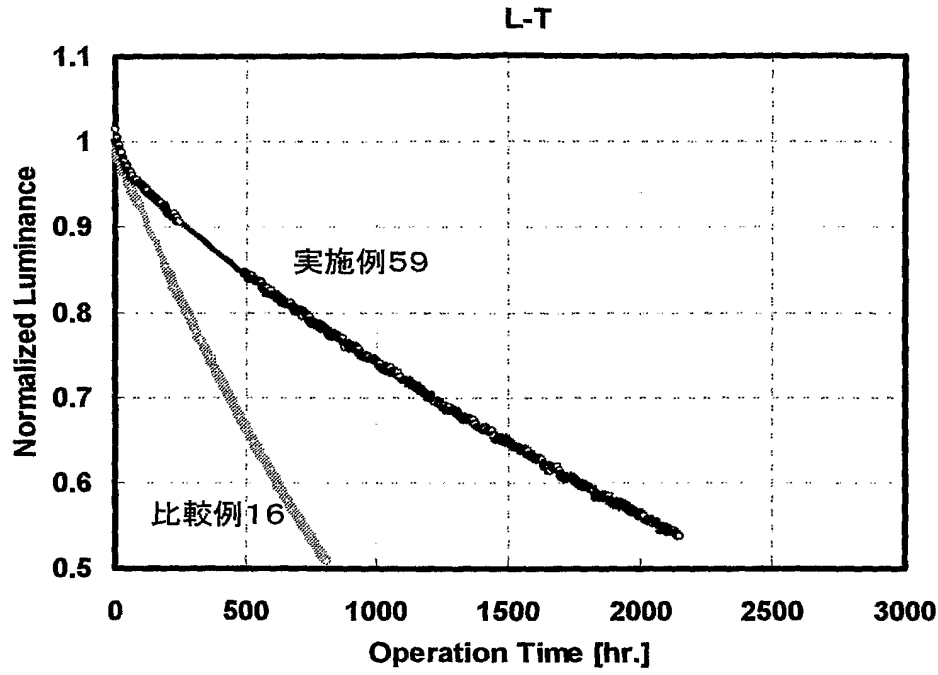
【図12】



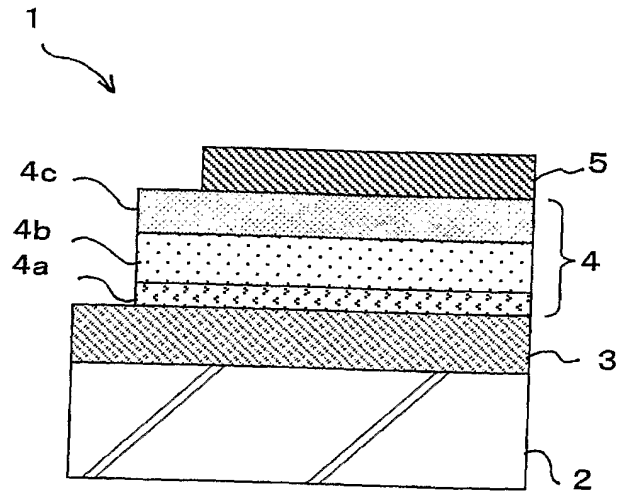
【図13】



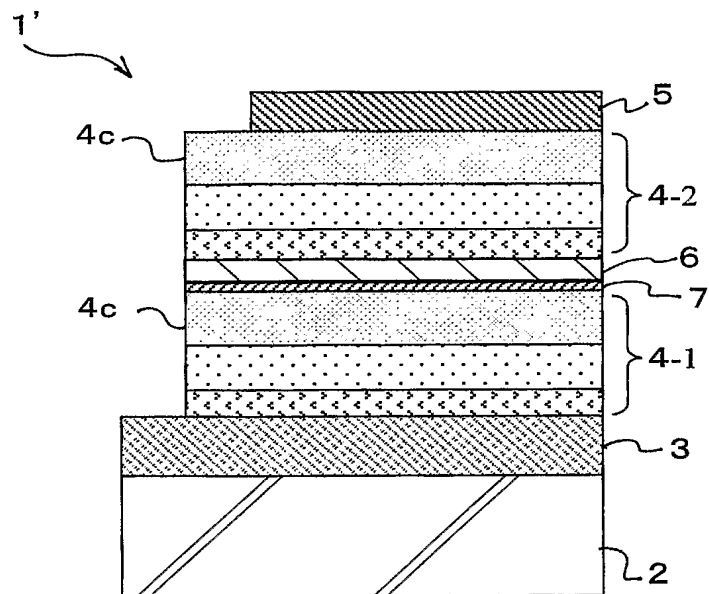
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機層からなる発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子において、電荷発生層の少なくとも一部に安定材料を用いることで耐環境性の向上を図ることができ、かつ電荷発生層から発光ユニットへの電荷の注入効率の向上を図ることができ、作製の容易な表示素子を提供する。

【解決手段】 陰極 1 6 と陽極 1 3 との間に、少なくとも有機発光層 1 4 c を含む発光ユニット 1 4 -1, 1 4 -2 が複数個積層され、各発光ユニット 1 4 -1, 1 4 -2 間に電荷発生層 1 5 が挟持された表示素子 1 1 において、電荷発生層 1 5 の少なくとも一部は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属フッ化物、またはアルカリ土類金属フッ化物を用いて構成される。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 3 4 1 9 3
受付番号	5 0 4 0 1 9 7 0 3 3 8
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100086298
【住所又は居所】	神奈川県厚木市旭町 4 丁目 1 1 番 2 6 号 ジェン トビル 3 階 船橋特許事務所
【氏名又は名称】	船橋 國則

特願 2 0 0 4 - 3 3 4 1 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社